



Ana Catarina Claro Dias dos Santos

Licenciada em Geologia

Especiação e disponibilidade de urânio e outros metais no meio ambiente superficial envolvente a uma área mineralizada (Nisa, Portugal)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica

Orientadora: Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa, Prof. Auxiliar – FCT/UNL

Júri

Presidente: Prof. Doutor José António de Almeida
Vogais: Doutora Celeste Rosa Ramalho Jorge
Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2017

Especiação e disponibilidade de urânio e outros metais no meio ambiente superficial envolvente a uma área mineralizada (Nisa, Portugal)

“© Copyright” Ana Catarina Claro Dias dos Santos, FTC/UNL e UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à minha orientadora, a Professora Doutora Sofia Barbosa. Gostaria de agradecer toda a confiança que depositou em mim ao propor-me este tema de tese de mestrado e ainda por toda a sua disponibilidade, sabedoria e contínua orientação durante todo este processo. A Professora sem dúvida foi parte essencial do meu trabalho.

Ao Professor Doutor Nuno Leal agradeço pela ajuda nas sessões de SEM e principalmente pelos bons conselhos, simpatia e boa disposição que sempre demonstrou durante todo o trabalho.

À Professora Doutora Maria Fernanda Pessoa agradeço a sua enorme simpatia e a sua disponibilidade para me ajudar com as análises no XRF.

A todos aqueles que fizeram parte do meu percurso académico e que de diferentes formas contribuíram para a minha instrução durante estes 5 anos na universidade, em especial a todos os meus amigos.

Aos meus avós que sempre fizeram parte da minha vida e do meu crescimento enquanto pessoa. À Deolinda Claro e Carlos Gomes, com quem pude sempre contar, e a toda a minha família em geral uma vez que são parte fundamental da minha vida.

Ao Rui Gonçalves, por todos os momentos em que me encorajaste, tiveste paciência e apoiaste incondicionalmente. Obrigada por toda a ajuda, carinho e compreensão.

A todos que de algum modo contribuíram para a concretização do presente trabalho.

Por último, um grande e especial agradecimento aos meus pais, Domingos Santos e Isabel Claro, que sempre me apoiaram, motivaram e acreditaram em mim, sem nunca duvidar de que era capaz de realizar este trabalho. Quero ainda dizer que sem eles nada disto seria possível.

RESUMO

Na região de Nisa, distrito de Portalegre, situa-se um depósito de urânio, considerado um dos maiores e mais importantes depósitos de urânio inexplorado já descobertos em Portugal. Este jazigo ocorre à superfície, em contexto metassedimentar, entre xistos mosqueados do Grupo das Beiras, próximo do contacto com o granito do Maciço de Nisa.

Determinações analíticas, relativas a amostras recolhidas numa área envolvente ao jazigo, revelaram níveis anómalos de vários metais, como o urânio, molibdénio, zircónio, chumbo, ferro, cobre, manganês, crómio, vanádio, cálcio, bário e o semi-metal arsénio.

O objetivo do presente estudo é avaliar a especiação e mobilidade de diferentes metais sendo que para isso foi realizado o processo de extração sequencial sugerido por Tessier et al. (1979) em amostras de solo e sedimentos da envolvente do jazigo de urânio de Nisa.

Posteriormente, recorreu-se a determinações analíticas por XRF, cujos resultados permitiram, após análise estatística, a estimação da especiação iónica e a determinação do fator de mobilidade para os diferentes elementos. Foram também realizadas análises SEM para uma das amostras a fim de perceber como os elementos ocorrem nos solos e sedimentos.

A realização deste estudo é de grande importância pois uma vez que conhecemos a especiação, mobilidade e disponibilidade dos elementos, é possível avaliar se determinado elemento apresenta um risco para o Homem.

Palavras-chave: fundo geoquímico natural de um depósito de urânio; especiação de metais; fator de mobilidade; extração sequencial; análise estatística; análise SEM.

ABSTRACT

In the region of Nisa, Portalegre district, is located a uranium deposit, considered one of the largest and most important unexploited uranium ore ever discovered in Portugal. This deposit occurs on the surface, in a metasedimentary context, between the mottled shales of the Beiras Group, near the contact with the granite of the Nisa Massif.

Analytical determinations of samples collected in an area surrounding the deposit revealed anomalous levels of various metals such as uranium, molybdenum, zirconium, lead, iron, copper, manganese, chromium, vanadium, calcium, barium and the semi-metal arsenic.

The objective of the present study is to evaluate the speciation and mobility of different metals, and for this purpose it was used the sequential extraction process suggested by Tessier et al. (1979) in soil samples and sediments from the envelopment of the Nisa uranium deposit.

Afterwards, it was used analytical determinations by XRF, whose results allowed, after statistical analysis, the estimation of the ionic speciation and determination of the mobility factor for the different elements. SEM analyzes were also performed for one of the samples to understand how the elements occur in soils and sediments.

The realization of this study is of great importance once it allows to know the speciation, mobility and availability of the elements to evaluate if a certain element presents a risk for people.

Keywords: natural geochemical background of a uranium deposit; metal speciation; mobility factor; sequential extraction; statistical analysis; SEM analysis.

ABREVIATURAS

ACP – Análise de Componentes Principais

BCR – *Community Bureau of Reference*

CP – Componentes Principais

CVRM – Centro de Geossistemas

DRX – Difração de Raio-X

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EN – Eletronegatividade

ES – Extração Sequencial

FM – Fator de Mobilidade

GCS – Sociedade Geológica do Canadá

ICP-MS – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma

IOCG – Jazigos do tipo cobre-ouro em óxidos de ferro

IST – Instituto Superior Técnico

MO – Matéria orgânica

REE's - *Rare-earth elements*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

XRF – *X-ray fluorescence*

ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
ABREVIATURAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1. Urânio na Terra	1
1.2. Geodisponibilidade e Mobilidade de Metais no Solo	3
1.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Elementos	6
1.4. Extração Sequencial.....	7
1.4.1. Frações da Extração Sequencial	9
1.4.2. Escolha dos Reagentes e Condições de Lixiviação	10
1.4.3. Vantagens e Limitações da Extração Sequencial	12
2. ENQUADRAMENTO DO CASO DE ESTUDO: ENVOLVENTE DE UM JAZIGO DE URÂNIO, NISA	13
2.1. Localização.....	13
2.2. Enquadramento Geológico e Geotectónico	13
2.3. Mineralogia, Geoquímica e Teores do Jazigo.....	16
3. MATERIAIS	18
4. MÉTODOS	20
4.1. Extração Sequencial (ES)	20
4.2. Análise de Fluorescência de Raios-X	21
4.3. Avaliação da Mobilidade dos Metais	22
4.4. Programas Informáticos Utilizados.....	23
4.5. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	23
5. ANÁLISE DE RESULTADOS.....	25

5.1.	Análise Univariada.....	25
5.2.	Análise Bivariada.....	37
5.3.	Análise Multivariada	40
5.4.	Avaliação do Fator de Mobilidade (FM)	45
5.5.	Especiação Iônica	50
5.6.	Análise SEM	51
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
8.	ANEXOS.....	62
8.1.	Anexo 1.....	62
8.2.	Anexo 2.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática, simplificada da paragênese de vários grupos de minerais de urânio (Prazeres, 2011)	1
Figura 1.2 - Diagrama de alguns dos processos e condições geoquímicas que podem causar redistribuição dos metais em solos (adaptado de Smith and Huyek, 1999)	4
Figura 1.3 - Esquema representativo da distribuição dos elementos traço no solo; importância de frações; processos que ocorrem no solo. Adaptado de Rodrigues et al. (2010).....	6
Figura 1.4 - Mobilidade dos elementos em meio superficial em função do seu potencial iônico (Rose et al., 1979)	7
Figura 2.1 – Localização do município de Nisa e respectivas cartas geológicas; adaptado de Câmara Municipal de Nisa, Gabinete de Planeamento	13
Figura 2.2 - Zonas paleogeográficas e tectônicas do Maciço Hespérico (Ribeiro et al., 1979)	14
Figura 3.1 - Projeção das variáveis no 1º e 2º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos (Ferreira, 2015)	18
Figura 4.1 - Reagentes utilizados no processo de extração sequencial	20
Figura 4.2 - Espectrômetro de fluorescência de raios X da Niton – Thermo Scientific Niton	22
Figura 4.3 - Scanning Electron Microscopy (Retirado de: https://www.jeol.co.jp)	23
Figura 5.1 - Representação da evolução de concentrações de U ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	25
Figura 5.2 - Representação da evolução de concentrações de Mo ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	26
Figura 5.3 - Representação da evolução de concentrações de Nb ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	26
Figura 5.4 - Representação da evolução de concentrações de Zr ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	27
Figura 5.5 - Representação da evolução de concentrações de Pb ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	27

Figura 5.6 - Representação da evolução de concentrações de As ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	28
Figura 5.7 - Representação da evolução de concentrações de Zn ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	29
Figura 5.8 - Representação da evolução de concentrações de Cu ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	29
Figura 5.9 - Representação da evolução de concentrações de Fe ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	30
Figura 5.10 - Representação da evolução de concentrações de Mn ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	30
Figura 5.11 - Representação da evolução de concentrações de Cr ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	31
Figura 5.12 - Representação da evolução de concentrações de V ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	31
Figura 5.13 - Representação da evolução de concentrações de Ca ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	32
Figura 5.14 - Representação da evolução de concentrações de Ba ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras.....	32
Figura 5.15 – Perfil 1 de extração do U, Mo e Nb.....	33
Figura 5.16 - Perfil 2 formado pelo As, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Zr e Pb	34
Figura 5.17 - Perfil de extração do As, Cr e V para a amostra 218.....	35
Figura 5.18 - Perfil 3 formado pelo Ca	36
Figura 5.19 - Gráficos de dispersão das correlações U/Mo, U/Nb, Mo/Nb, As/Cu, As/Fe, As/Mn, As/Cr e As/V	38
Figura 5.20 - Gráficos de dispersão das correlações Cu/Fe, Cu/V, Fe/Mn, Fe, Cr, Fe/V, Mn/Cr, Mn/V e Cr/V	39
Figura 5.21 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2 para as amostras sujeitas a extração ...	41
Figura 5.22 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração dos trocáveis (F1).....	42

Figura 5.23 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração dos carbonatos (F2)	43
Figura 5.24 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F3, para a fração dos óxidos (F3)	44
Figura 5.25 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP segundo os eixos F1 e F2, para a fração dos óxidos (F3)	44
Figura 5.26 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração da matéria orgânica + resíduo (F4)	44
Figura 5.27 - Representação gráfica dos fatores de mobilidade atendendo à fração dos trocáveis e dos óxidos para as amostras Am27-1, Am27-7, Am48-1 e Am48-7	47
Figura 5.28 - Representação gráfica dos fatores de mobilidade atendendo à fração dos trocáveis e dos óxidos para as amostras Am103-1, Am103-7, Am218-1 e Am218-7	48
Figura 5.29 - Mobilidade dos elementos em meio superficial em função do seu potencial iônico adaptado ao caso de estudo	50
Figura 5.30 - Grãos com coatings da amostra 27-1 com respetiva contagem de metais	51
Figura 5.31 - Contagem de metais a partir de análise SEM de grãos e respetivos coatings para a amostra 27, fração grosseira	52
Figura 8.1 - Tabela Periódica dos Elementos e seus lões para geocientistas (Railsback, 2003)	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Mobilidade relativa dos elementos segundo diferentes condições geoquímicas (Smith and Hyuck, 1999)	4
Tabela 2.1 - Principais tipos de jazigos de urânio no mundo; adaptado de Ferreira (2015) .	16
Tabela 3.1 - Informações gerais sobre as amostras escolhidas para análise	19
Tabela 5.1 - Matriz de Correlação dos 14 elementos de interesse e respetiva legenda.....	37
Tabela 5.2 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada	40
Tabela 5.3 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos trocáveis (F1)	41
Tabela 5.4 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos carbonatos (F2)	42
Tabela 5.5 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos óxidos de Fe-Mn (F3)	43
Tabela 5.6 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração da matéria orgânica+resíduo (F4)	44
Tabela 5.7 - Resultados do Fator de Mobilidade (%) para cada elemento atendendo à fração dos óxidos	45
Tabela 5.8 - Resultados do Fator de Mobilidade (%) para cada elemento atendendo à fração dos trocáveis	46
Tabela 5.9 - Elementos ordenados crescentemente segundo o seu fator de mobilidade atendendo à fração dos óxidos	49
Tabela 8.1 - Tabela Descritiva das concentrações médias e RSD(%) para os elementos nas diferentes frações de extração sequencial.....	62

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Urânio na Terra

O urânio, de símbolo químico U, é um elemento metálico de número atômico 92. Este tem 3 isótopos radioativos, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , de abundância natural relativa de 99.274, 0.720 e 0.006 respectivamente.

Na Natureza o U ocorre com valores médios de abundância crustal na ordem de 1,7ppm. As concentrações médias de U são de 0,3 ppm em rochas basálticas, de 3,8 ppm nos granitos, de 3,7 ppm em xistos, 2,2 ppm em carbonatos e pode ir até 300 ppm em rochas fosfatadas (Prazeres, 2011).

O urânio pode existir segundo as formas de oxidação 3+, 4+, 5+, 6+, contudo as formas mais usuais são a U(IV) e a U(VI), que podem surgir tanto em solução aquosa, quer na estrutura de minerais de urânio mais comuns (Prazeres, 2011). O U(IV) é altamente imóvel e ocorre tipicamente em meio redutor, já o U (VI) aparece sobretudo em meio oxidante, sendo que o transporte do urânio é bastante condicionado pelo grau de oxidação.

O ião uranilo (UO_2^{2+}) forma complexos com aniões como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} para formar várias espécies solúveis e mover-se em solução (Langmuir, 1978), desta forma é possível a formação de diferentes grupos de minerais de uranilo (figura 1.1).

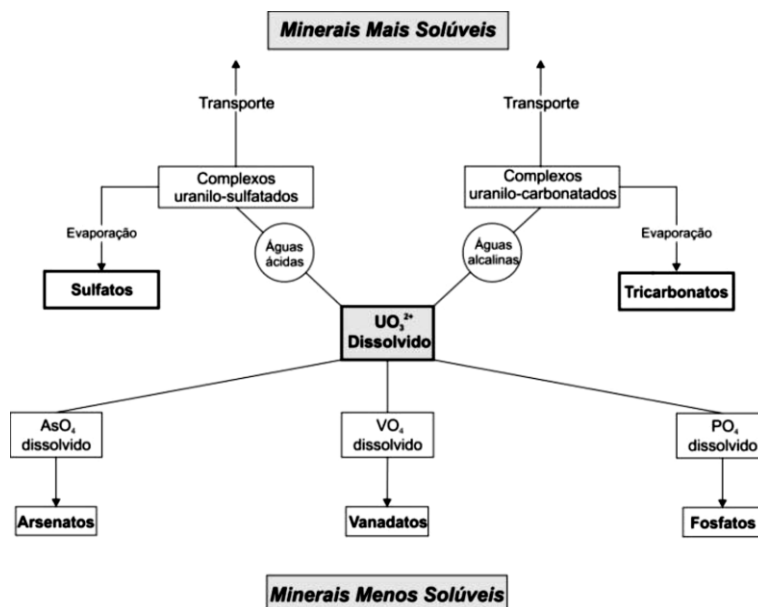


Figura 1.1 – Representação esquemática, simplificada da paragénesese de vários grupos de minerais de uranilo (Prazeres, 2011)

A especiação química do U (VI) em solos é bastante dependente da composição do solo e do pH e está geralmente associada a reações de complexação. A hidrólise do urânio resulta da formação de diferentes complexos com variadas afinidades com fases sólidas do solo, como já referido. As reações de sorção do U (VI) pelo solo acontecem para valores mais baixos de pH. Com a presença de carbonatos a sorção de U (VI) diminui drasticamente, dando lugar à formação de complexos carbonatados de carga negativa como é o caso do $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{3-}$.

Às rochas magmáticas estão associados alguns depósitos do tipo filoniano formados como resultado da redistribuição do U de minerais acessórios. Isto acontece como resultado de processos de interação fluido-rocha de alta para baixa temperatura na crosta envolvendo fluidos que equilibraram com magma, fluidos aquosos metamórficos, hidrotermais e/ou meteóricos (Plant *et al.*, 1999).

As rochas sedimentares mais enriquecidas em urânio são as que possuem maior conteúdo em matéria orgânica ou fosfatos, como algumas bacias de sedimentação, dependendo sempre da rocha que deu origem aos sedimentos e respetiva remobilização.

No caso das rochas metamórficas, a concentração de U está dependente da localização na rocha original, já que consoante as condições impostas e do tipo de ligação que tem, permanecerá nas espécies minerais mais resistentes ou será lixiviado. Os fluidos enriquecidos em U formados por processos metamórficos, incluindo desidratação e fusão parcial, são gerados em condições de baixas razões água: rocha (Cuney, 2010).

Em determinadas condições de oxidação podem ser formados minerais de urânio como a uraninite (UO_2), pecheblenda (variedade de uraninite), coffinite, autunite, torbernite, carnotite e uranotorianite (Prazeres, 2011).

O urânio dissolvido tende a formar fortes associações com a matéria orgânica, óxidos de ferro e fosfatos dissolvidos. Quando o U se encontra na presença de sílica pode precipitar como coffinite. Na presença de vanádio, a solubilidade do urânio diminui, formando-se complexos de vanádio como é exemplo a carnotite.

Em subsolos o U apresenta forte correlação (>0.6) com o Th e o Rb e uma boa correlação (>0.4) com o Be, Nb, Ta, Bi, Cs, Tl, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Al, Ga e K. No caso de solos superficiais o U tem uma correlação mais significativa com Cs, Ta e os REEs, sendo também de realçar a sua boa correlação com o Pb. Em fluxo de sedimentos o urânio está associado sobretudo a rochas graníticas. Este elemento, para estas condições, tem uma forte correlação (0.6-0.8) como Th, Y e os REEs à exceção do Eu, tem ainda uma boa correlação (0.4-0.6) com K, Rb, Cs, Tl, Ga, Nb, Ta, Sn e Be. O urânio que aparece em sedimentos de planícies de inundação tem uma

forte correlação (>0.6) com o Rb e o Th e uma boa correlação (0.4-0.6) com Al, Ga, K, Cs, Be, Ta, Ti, Y e alguns REEs.

1.2. Geodisponibilidade e Mobilidade de Metais no Solo

A geodisponibilidade corresponde à porção de elementos químicos ou composto destes pertencentes a um material terrestre que pode prejudicar um ambiente superficial através de processos mecânicos, químicos e/ou biológicos. A geodisponibilidade de um elemento químico está relacionada com a suscetibilidade e à disponibilidade da sua fase (s) mineral (ais) a estes processos mecânicos, químicos ou biológicos (Smith and Huyck, 1999; Smith, 1999^a).

A avaliação da mobilidade e da geodisponibilidade dos metais num determinado meio é bastante importante, principalmente para evitar situações de contaminação. A capacidade que um solo tem para fornecer e/ou reter metais é um dos fatores mais importantes para que tal avaliação possa ser feita. Processos como a adsorção/ dessorção, precipitação/ dissolução, complexação/ descomplexação influenciam a solubilidade dos metais no meio, fazendo com que a sua mobilidade e geodisponibilidade também variem. (Sposito, 1984; Yuan & Lavkulich, 1997).

Nos solos a quantidade total dos metais está repartida por diferentes frações (Alloway, 1990, Salt et al., 1995; Alvarenga, 2009):

- Iões metálicos livres ou complexos solúveis desses iões na solução do solo;
- Iões metálicos a ocupar locais de permuta iônica e adsorvidos em constituintes inorgânicos do solo;
- Metais ligados a compostos orgânicos;
- Sob a forma de compostos precipitados ou insolúveis (óxidos, carbonatos e hidróxidos);
- Metais na estrutura cristalina dos minerais.

A mobilidade refere-se à capacidade de um elemento em se deslocar em fluídos após dissolução. É difícil prever a mobilidade dos elementos de forma quantitativa, e por isso esta deve ser considerada num sentido relativo, atendendo ao comportamento dos elementos sob diferentes condições ambientais. A tabela 1.1 apresenta a mobilidade relativa esperada para os elementos para diferentes condições geoquímicas.

Tabela 1.1 - Mobilidade relativa dos elementos segundo diferentes condições geoquímicas (Smith and Hyuck, 1999)

Environmental Conditions	Very Mobile	Mobile	Somewhat Mobile	Scarcely Mobile to Immobile
Oxidizing with pH < 3	Br, Cd, Cl, Co, Cu, F, I, Ni, Rn, S, Zn	Al, As, Ca, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, P, Ra, REE, Se, Si, Sr, U, V	Ag, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Ga, Ge, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Th, Ti, Tl, W	Sc, Sn, Y, Zr
Oxidizing with pH > 5 to circumneutral, no iron substrates	Br, Cd, Cl, F, I, Rn, S, Zn	Ca, Mg, Mo, Na, Se, Sr, U, V	As, Ba, Bi, Co, Cr, Cs, Cu, Ge, Hg, K, Li, Mn, Ni, P, Ra, Rb, REE, Sb, Si, Ti	Ag, Al, Be, Fe, Ga, Sc, Sn, Th, Ti, W, Y, Zr
Oxidizing with pH > 5 to circumneutral, with abundant iron substrates	Br, Cl, F, I, Rn, S	Ca, Cd, Mg, Na, Sr, Zn	Ba, Bi, Co, Cs, Ge, Hg, K, Li, Mn, Ni, Rb, Sb, Se, Si, Ti	Ag, Al, As, Be, Cr, Cu, Fe, Ga, Mo, P, Pb, Ra, REE, Sc, Sn, Th, Ti, U, V, W, Y, Zr
Reducing with pH > 5 to circumneutral, no hydrogen sulfide	Br, Cl, F, I, Rn	Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Zn	As, Ba, Co, Cr, Cs, Hg, K, Li, P, Ra, Rb, Si, Ti	Ag, Al, Be, Bi, Ga, Ge, Mo, REE, Sb, Sc, Se, Sn, Th, Ti, U, V, W, Y, Zr
Reducing with pH > 5 to circumneutral, with hydrogen sulfide	Br, Cl, F, I, Rn	Ca, Mg, Mn, Na, Sr	Ba, Cs, K, Li, P, Ra, Rb, Si, Ti	Ag, Al, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, Mo, Ni, Pb, REE, S, Sb, Sc, Se, Sn, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr

Os principais fatores que controlam a mobilidade dos metais entre a fase líquida e sólida do solo são a concentração dos metais no meio, o pH do solo, a especiação dos metais, ou seja, a quantificação de um dado elemento e a forma sob a que este aparece na Natureza, a relação entre o solo e a solução e o tempo em que estes estão em interação. (Cavallaro; McBride, 1980; Temminghoff, Van Der Zee De Haan, 1995).

A forma como os metais se apresentam no solo é definida pelas suas propriedades intrínsecas e pelas características do solo, como o pH, mineralogia das argilas, potencial redox, capacidade de troca iônica, características da matéria orgânica, temperatura e a atividade microbiana. (Sposito, 1989; Pierzynski; Sims; Vance, 1994) A capacidade de troca iônica indica a capacidade do solo na adsorção de metais, no entanto devem ser também considerados outros aspetos como a seletividade do metal, a concentração de catiões, o pH e a atividade iônica da solução (Ross, 1994).

A mobilidade e a geodisponibilidade dos metais no solo são controladas por processos como precipitação/dissolução, complexação/descomplexação e adsorção/dessorção (figura 1.2).

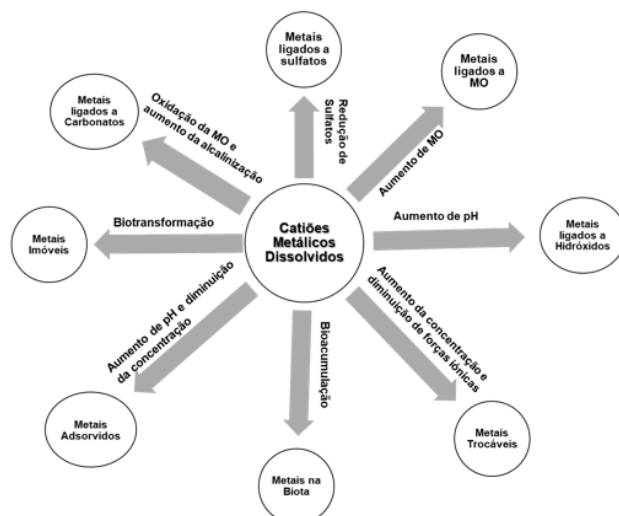


Figura 1.2 - Diagrama de alguns dos processos e condições geoquímicas que podem causar redistribuição dos metais em solos (adaptado de Smith and Huyek, 1999)

No solo existem diferentes partículas, orgânicas e inorgânicas, às quais os metais se podem ligar, dando-se assim uma reação de complexação. Os compostos orgânicos do solo têm uma grande correlação com cátions metálicos, devido à existência de ligandos ou grupos que formam quelatos com os distintos metais. Os grupos carboxílicos, carbonílicos, alcoólicos e fenólicos da matéria orgânica tendem a dissociar-se aquando do aumento do pH, aumentando assim a sua afinidade com cátions metálicos (Alvarenga, 2009).

A adsorção consiste na interação entre um ião e uma superfície orgânica ou mineral, devido quer a uma interação química de partilha de eletrões, quer por atração electrostática, a qual atrai o eletrão para uma superfície de carga oposta. Tal atração pode ser de definida como atração não-específica ou como adsorção específica. A atração não-específica existe quando a carga dos eletrões neutraliza a carga das partículas do solo através de permuta catiónica), enquanto que a adsorção específica envolve a formação de ligação química, por partilha de eletrões entre os iões e as partículas do solo. (Alvarenga,2009).

O efeito do pH nas reações acima descritas é preponderante. O aumento do pH do solo, para valores superiores a 6 ($\text{pH} > 6$) provoca uma diminuição da atividade dos iões livres em solução, que se relaciona com o aumento das cargas superficiais dos óxidos de Fe, Al, Mn, complexação pela matéria orgânica, ou precipitação (Alvarenga 2009).

Diversos autores sugerem que a associação de metais à fração sólida em solos e sedimentos deve-se em grande parte a processos de adsorção. (Alloway, 1995; Domingues, 1999; Tabak et al, 2004), sendo este o processo químico é o que mais influencia a mobilidade e a geodisponibilidade dos metais nos solos. Apesar disto o papel das reações de precipitação não deve ser descurado uma vez que estas reações desempenham a função de controle da concentração dos metais em solução (Tabak et al., 2004; Alvarenga, 2009).

A concentração total dos elementos traço presentes no solo encontra-se subdividida segundo três frações principais, a fração inerte, reativa e disponível, sendo que as duas primeiras se encontram em fase sólida do solo e a última na solução de solo (Rodrigues et al., 2010). É importante conhecer a distribuição dos elementos nas diferentes frações do processo e também perceber como funcionam os principais processos associados.

A fração disponível é constituída por iões livres e complexos com a matéria orgânica dissolvida, já a fração reativa pode ser formada por precipitados reativos, iões adsorvidos por argilas, matéria orgânica, óxidos metálicos, carbonatos e complexo organometálicos. Estas duas frações encontram-se em equilíbrio entre elas devido a processos químicos como a precipitação/dissolução, adsorção/dessorção, redução/oxidação e processos microbiológicos, tal como sugere o esquema da figura 1.3. A fração inerte está associada às fortes ligações entre os elementos traço e a matriz cristalina da fase sólida do solo e é sobretudo influenciada por fenómenos de erosão/fixação. (Rodrigues et al.,2010; Moura et al. 2006)

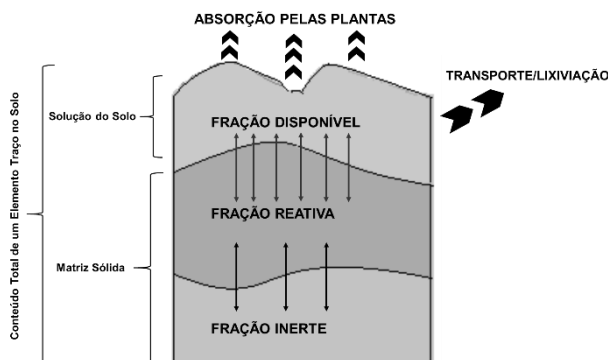


Figura 1.3 - Esquema representativo da distribuição dos elementos traço no solo; importância de frações; processos que ocorrem no solo. Adaptado de Rodrigues et al. (2010).

1.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Elementos

O conhecimento das propriedades físicas e químicas dos elementos é preponderante se pretendemos conhecer a sua mobilidade. Deve-se ter por isso em consideração o estado de oxidação (ou estado de valência), tamanho, eletronegatividade (EN) e o potencial iónico (Smith,2007).

O estado de oxidação de um elemento é importante pois tem influência significativa na mobilidade. Esta propriedade representa a carga de um ião, que pode ser positiva ou negativa, e assim perceber o comportamento do elemento durante as reações químicas. Os elementos mais sensíveis a reações redox são C, S, N, Fe, Mn, As, Cu, Cr, Hg, Mo, Sb, Se, U, V e W. O tamanho dos iões está intimamente associado ao estado de oxidação, pois se o estado de oxidação aumenta faz com que o raio iónico diminua (Smith, 2007).

A eletronegatividade (EN) é o poder que um átomo, de uma molécula, tem para atrair eletrões para si próprio (Pauling, 1960). Por isso, a EN é indicativa dos tipos de compostos e dos tipos de ligações químicas que um determinado elemento pode formar. Na tabela periódica dos elementos, os valores de EN aumentam na direção do flúor, que é o elemento mais eletronegativo (Smith, 2007).

O potencial iônico dos elementos está relacionado à sua mobilidade como é ilustrado na figura 1.4. Elementos com baixo potencial iônico são geralmente móveis no ambiente aquático, como simples cátions, e os elementos com elevado potencial iônico são geralmente móveis como aniões. Os elementos com alto potencial iônico tendem a formar ligações covalentes em vez de ligações iônicas. Elementos com potencial iônico intermediário tendem a sorver ou hidrolisar fortemente e apresentam baixa solubilidade. O conceito de potencial iônico é útil para explicar como os elementos com propriedades químicas aparentemente diferentes se comportam de forma semelhante durante a migração no meio ambiente (Smith, 2007).

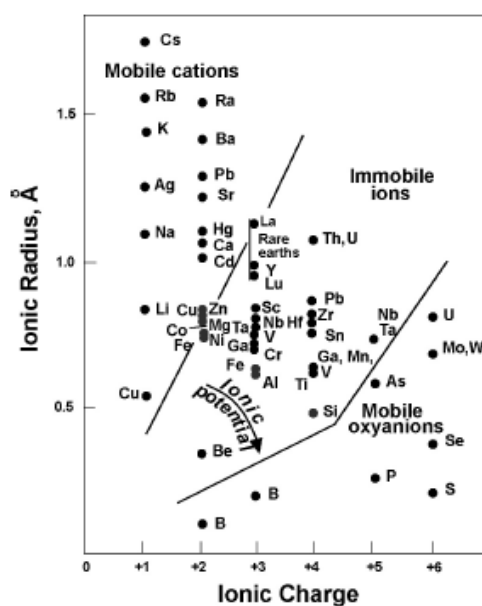


Figura 1.4 - Mobilidade dos elementos em meio superficial em função do seu potencial iônico (Rose et al., 1979)

1.4. Extração Sequencial

A partir da década de 60 houve um grande desenvolvimento no que toca a procedimentos analíticos para solos e sedimentos. Posteriormente, numa tentativa de avaliar problemas de contaminação e de disponibilidade de metais e sua respetiva mobilidade no meio ambiente, foram desenvolvidas novas técnicas desde sensoriamento remoto por satélites até análise multielementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-MS) (Jardim, 1999; Chui; Zucchini; Llichting, 2001). Com este desenvolvimento da tecnologia, para além de quantificar elementos em solos e sedimentos foi também possível evidenciar a forma em que eles se apresentam.

A extração sequencial apesar de algumas limitações permite avaliar a forma como determinado metal se apresenta em solos e sedimentos, possibilitando o conhecimento sobre a

mobilidade e a geodisponibilidade dos metais no meio. Durante o processo de extração sequencial uma mesma amostra é submetida a sucessivas extrações, em frações definidas, cujo o poder de extração vai aumentando. O extrator usado tem como objetivo promover a solubilização do metal que se encontra em interação com a fase sólida, de forma a que a quantidade de metal em cada fração possa ser quantificada.

O principal objetivo da extração sequencial é medir seletivamente a distribuição de metais em sedimentos e determinar as formas dos metais nas diferentes frações de solo (Shuman, 1982). Este processo pretende solubilizar frações específicas da fase sólida de forma em que haja o mínimo de interferência entre as demais frações. Para tal é necessário ter em atenção alguns aspetos como o tipo de reagentes, o tempo de extração e a relação entre o solo e a solução de extração. (Tessier; Campbell; Bisson, 1979). Para além disto há que ter em atenção que a concentração do metal associado às diferentes frações depende do pH, da força iónica, do potencial redox e dos tipos de catiões e aniões da solução extratora.

O processo de extração sequencial permite correlacionar a forma química extraída com a concentração do metal e desta forma é possível avaliar o potencial de remobilização. Modificações nas condições ambiente, como a acidificação, mudanças de potenciais redox ou aumento da concentração de ligantes orgânicos podem causar mobilização dos elementos traços da fase sólida para a fase líquida, ajudando assim a compreensão do processo geoquímico e potencial de remobilização. (Sutherland et al., 2000).

Os esquemas de fracionamento/extração não estão padronizados, como tal cada investigador poderá adaptar um modelo já existente para o seu caso de estudo. Atualmente um dos métodos mais utilizados é o método proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979), em que se usam extratores para separar metais ligados às frações trocável, carbonatada, óxidos de ferro, alumínio, manganês, ligados a matéria orgânica e fração residual. Contudo existem outros procedimentos também conhecidos como o do *Community Bureau of Reference* (BCR) que em tudo se assemelha ao procedimento de Tessier excetuando o facto de estes considerarem a fração trocável e dos carbonatos uma só. Galán et al. (1999) sugeriu uma nova adaptação do método de Tessier para a extração de metais provenientes de solos severamente afetados por resíduos mineiros ácidos de Rio Tinto, Espanha. O método de Galán evidenciou melhores resultados que o método de Tessier e BCR para os metais extraídos da fração dos óxidos de Fe-Mn. Também a Sociedade Geológica do Canadá (GCS) propôs o seu procedimento de extração sequencial, em que a duração de cada etapa sofreu uma diminuição bastante significativa e a escolha dos extratores foi totalmente diferente comparativamente com os demais autores.

Mais recentemente, Fusheng Sun et al. (2005) sugeriram uma nova adaptação do método de Tessier (1979), de forma a minimizar o tempo operacional de todo o processo. O seu trabalho consistiu em análises de especiação de minerais pesados utilizando a técnica de extração

supersônica. Este processo baseia-se na utilização de energia supersônica ou micro-ondas de forma a acelerar a extração dos diferentes componentes nas amostras, reduzindo assim o tempo de todo o processo. Os resultados obtidos foram muito significativos uma vez que, com a utilização desta energia, foi possível diminuir o tempo do processo de 18 horas para 8 horas e para além disto foi também possível aumentar a eficiência da extração, sem que existisse qualquer tipo de alteração da amostra inicial.

1.4.1. Frações da Extração Sequencial

A extração sequencial uma vez que não é um procedimento padronizado poderá variar em termos de complexidade e número de frações solubilizadas, sendo possível adaptar este método ao caso de estudo de cada investigador. Em 1998, Ma e Uren propuseram um esquema de extração sequencial em que o metal a solubilizar está associado a 8 frações distintas (solução do solo, fração trocável, extraído com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), Mn facilmente redutível, carbonatos, matéria orgânica, óxidos de Fe e Al e formas residuais), no entanto este esquema não se mostrou muito viável pois é demasiado complexo devido ao grande número de frações e à grande quantidade de extratores que é necessário.

Outros são os parâmetros que ao variar influenciam os resultados da extração sequencial como por exemplo a temperatura e o modo de agitação. Arunachalan et al. (1996) encontraram diferenças nas concentrações extraídas de Zn, usando o mesmo extrator e apenas fazendo variar a temperatura e o modo de agitação (vertical/horizontal).

Atualmente um dos esquemas mais utilizados foi proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979), em que são realizadas extrações para 5 frações diferentes (trocável, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de Fe, Al e Mn, ligada a matéria orgânica e residual). Para a fração trocável foram realizados estudos em solos constituídos por argilas e óxidos de ferro e manganês em que se verificou que os metais traço sofrem sobretudo por processos de sorção/dessorção. Os autores verificaram também que grande parte dos metais traço estão associados a sedimentos carbonatados, sendo que esta fração é suscetível às variações de pH. A terceira fração é a dos metais ligados a óxidos de ferro, manganês e alumínio. Estes óxidos são excelentes detetores de elementos traço e sob baixas condições redox são termodinamicamente muito instáveis. Os metais traço podem estar associados a variadas formas de matéria orgânica (detritos, organismos vivos, *coatings*, etc.). Em condições de oxidação, em águas naturais, a matéria orgânica pode ser degradada, levando a libertação de metais traço solúveis. Por último procede-se à extração da fração residual, onde estão os minerais primários e secundários e onde os metais se encontram presos na estrutura cristalina desses minerais (Tessier; Campbell; Bisson, 1979).

1.4.2. Escolha dos Reagentes e Condições de Lixiviação

A biodisponibilidade e a mobilidade dos metais vão depender de determinados fatores tais como a sua concentração, a natureza das associações iônicas e as condições/características do ambiente.

Uma vez que o comportamento das diferentes fases vai variando, será necessário adaptar o tipo de reagentes utilizados durante a extração sequencial, para que a esta seja realizada com sucesso.

Os reagentes usados durante as diferentes etapas apresentam características diferentes. Existem extratores com propriedades de troca iônica; extratores com propriedades de dissolução de carbonatos; extratores com propriedades de redução ácida; extratores que proporcionam o enfraquecimento da ligação entre o metal com a matéria orgânica; extratores que promovem a dissolução de silicatos e de minerais. O conhecimento dos materiais que compõe cada fração facilitará a compreensão de todos os mecanismos inerentes à extração sequencial, bem como à relação entre os metais e os extratores. Para Tessier, Campbell e Bisson (1979) a extração sequencial resulta de cinco estádios diferentes em que para cada um, o principal objetivo é extrair-se determinada fração, com as suas características específicas. As frações que integram este processo são: fração trocável; fração carbonatada; fração redutora/oxidante; fração orgânica; fração residual. Para a extração, de cada uma das frações mencionadas acima, podem ser usados os extratores referidos na tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Reagentes utilizados em cada fração do processo de extração sequencial

Fração	Extrator	Referência
1. Trocável	MgCl ₂ /NaCl ₂	<i>Tessier et al. (1979)</i>
2. Carbonatada	NaOAc e HAc	<i>Tessier et al. (1979)</i>
3. Redutora/Oxidante	NH ₂ OH.HCl e HAc	<i>Tessier et al. (1979)</i>
	Tampão de Oxalato	<i>Kersten e Forstner (1986)</i>
4. Orgânica	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	<i>Tessier et al. (1979)</i>
	NaClO	<i>Shuman (1985)</i>
5. Residual	HF	<i>Himer et al. (1990)</i>

Na fração trocável existem metais que podem ser facilmente extraídos através de processos de troca iônica, como tal ao alterar as características iônicas da matriz, como por exemplo promover reações de adsorção/absorção ou modificações de pH, poderá induzir à remobilização dos metais. Atendendo a este comportamento, sais como MgCl₂ são frequentemente escolhidos

para a extração deste tipo de metais, por deslocação dos sítios de adsorção (Ure; Davidson, 2001).

A fração carbonatada está ligada segundo forças covalentes, o que dificulta um pouco mais a mobilização dos metais, comparativamente ao que acontece na fração trocável. Esta fração é suscetível a mudanças de pH, pelo uso de um ácido moderado e por isto, são usadas soluções-tampão, em pH = 5,0 como por exemplo, o tampão Ácido Acético / Acetato de Sódio ou Ácido Acético / Acetato de Amônio em pH = 5,0. A utilização desta solução permite ocorra a libertação dos metais presentes em fases carbonatadas (Ahnstrom; Parker, 2001; Tessier; Bisson; Campbell, 1979).

Para os óxidos são vários os extratores sugeridos, no entanto cabe ao investigador adaptar os extratores ao tipo de solo/sedimento. A fração redutora consiste na extração dos metais ligados aos óxidos ou hidróxidos de ferro e manganês. O controlo do potencial de redução e pH dos reagentes nesta fração pode dissolver algumas ou todas as fases dos óxidos e hidróxidos presentes. Usualmente recorre-se aos seguintes reagentes: oxalato de amónio; ácido oxálico; ácido ascórbico.

Para a extração dos metais ligados à matéria orgânica existem diferentes alternativas de extratores. Tessier et al. (1979) utilizam o peróxido de hidrogénio para a solubilização da matéria orgânica, porém este reagente pode também solubilizar óxidos de Mn. Como alternativa ao H_2O_2 pode ser utilizado o hipoclorito de sódio (a 6%) a pH 8,5 que em determinadas situações é capaz de remover completamente o carbono orgânico da amostra (Shuman, 1985). Diferentes autores recomendam este reagente para a estimativa de metais pesados organicamente ligados.

Por fim e já para a extração da quarta fração (residual), o reagente habitualmente mais escolhido é o ácido fluorídrico, que tem a capacidade de destruir a rede cristalina de qualquer mineral existente na amostra, permitindo assim a libertação dos metais a ele associados (Himer et al., 1990). Contudo podem ser usados muitos outros reagentes, cada um com as suas vantagens e desvantagens. A sua utilização irá sempre depender do objetivo principal do trabalho.

1.4.3. Vantagens e Limitações da Extração Sequencial

O processo de extração sequencial apresenta duas grandes vantagens. A primeira incide sobre a possibilidade de avaliar, a longo prazo, a redistribuição dos metais com o tempo e a quantificação das concentrações totais de metais pesados no solo. A outra vantagem é a hipótese de se poder verificar as variações das características do solo (Sims, 1986). Apesar disso, esta técnica apresenta também algumas limitações, principalmente no que diz respeito à seletividade dos extratores. Além disto, há a possibilidade da alteração das características químicas dos sedimentos da amostra que podem conduzir à ocorrência de processos de readsorção ou redistribuição dos metais (Shan, Chen, 1993).

A estrutura como se organizam os diferentes elementos pode ser afetada, como foi provado por Ryan et al. durante a análise das amostras depois do processo de extração sequencial e entre cada fase. Os autores verificaram a destruição de ligações octaédricas Mg-O, bastante sensíveis a processos de hidrólise. Como tal verifica-se que nas três primeiras fases da extração não estão a ser libertados apenas os minerais para as quais foram projetadas, mas também poderão ser libertados metais da estrutura da matriz, desviando assim possíveis resultados da geodisponibilidade.

A falta de padronização na utilização dos reagentes de extração dificulta a comparação de resultados, assim sendo os resultados podem ser interpretados com uma avaliação semiquantitativa (Oliveira, 2000).

Para que os resultados não sejam enviesados é necessário estabelecer um equilíbrio entre o processo químico e a preservação da amostra, só desta forma será possível determinar os resultados mais próximos do que acontece realmente na Natureza.

2. ENQUADRAMENTO DO CASO DE ESTUDO: ENVOLVENTE DE UM JAZIGO DE URÂNIO, NISA

2.1. Localização

A área em estudo situa-se próxima da vila de Nisa, distrito de Portalegre, província do Alto Alentejo. Nisa está delimitada a nordeste por Espanha, a norte e a oeste por Vila Velha de Rodão, a sul pelo Crato, a sudeste por Castelo de Vide, a sudoeste pelo Gavião e a noroeste pelo município de Mação. A vila está subdividida em 7 freguesias, Santana, Montalvão, União de freguesias do Espírito Santo, Nossa Senhora da Graça e São Simão, Alpalhão, Tolosa, União de Freguesias de Arez, Amieira do Tejo e S. Matias, ocupando assim uma área de 575,1 km². Nisa está inserida na folha 28-B – Nisa (*Ribeiro et al. 1965*) da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:50 000 (figura 2.1).

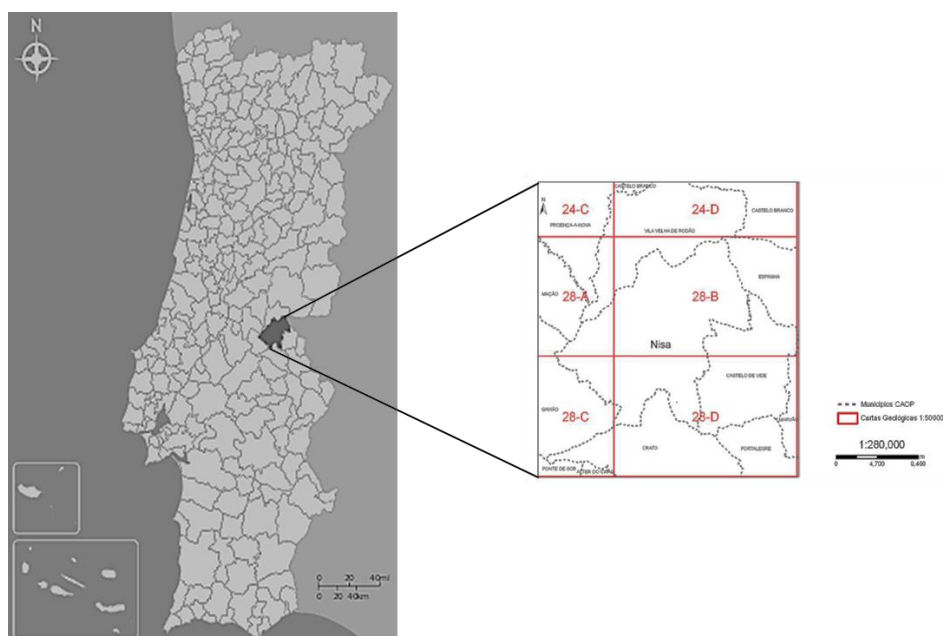


Figura 2.1 – Localização do município de Nisa e respetivas cartas geológicas; adaptado de Câmara Municipal de Nisa, Gabinete de Planeamento

2.2. Enquadramento Geológico e Geotectónico

O território português está subdividido em diferentes zonas com distintas características estratigráficas, paleogeográficas, magmáticas, metamórficas e tectónicas como mostra a figura 2.2, sendo que a região de Nisa se enquadra no Maciço Hespérico, Zona Centro Ibérica (Julivert et al. 1974).

Nesta região, as rochas mais antigas pertencem ao Complexo Xisto-Grauváquico. Esta série, de grande espessura, foi dobrada e deslocada pelos movimentos que caracterizam o Ordovício.

Também durante este período verificou-se a instalação de filões de microgranito e de filões doleríticos que acompanham os xistos, seguindo-se movimentos de emersão e posterior erosão.

Durante o período Hercínico os movimentos tectónicos provocaram o deslocamento das formações ordovícicas, fazendo com que estas dobrassem juntamente com os xistos ante-ordovícicos (Ribeiro et al. 1965).

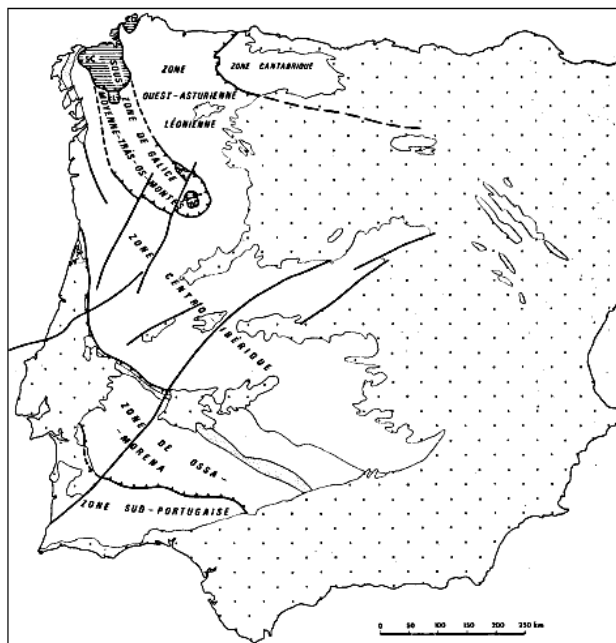


Figura 2.2 - Zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Hespérico (Ribeiro et al., 1979)

Durante a orogenia hercínica aconteceram fenómenos de granitização, formando-se assim os granitos de Nisa. A intrusão dos granitos originou uma ampla orla de metamorfismo de contacto, formando uma faixa de corneanas, à qual sucedem xistos mosqueados. Devido à ocorrência de metamorfismo de baixo grau desenvolveu-se uma paragénese típica caracterizada por biotite + moscovite + clorite + quartzo + albite (Prazeres, 2011). Esta auréola de metamorfismo tem orientação E-W com cerca de 1,5 km de largura, atravessando transversalmente toda a área do concelho de Nisa. Durante o período de granitização, ocorreu também a formação de filões de quartzo e aplito-pegmatíticos.

As corneanas da zona de metamorfismo de contacto interna ao granito correspondem a rochas negras, com variações de pelíticas, quartzo. Pelíticas, calcossilicatadas e com porfiroblastos e de composição mineralógica essencialmente de biotite, cordierite, moscovite, sericite e quartzo. Como minerais acessórios, estas rochas apresentam grafite, óxidos e hidróxidos de ferro, feldspatos, turmalina, zircão e apatite, estando a cordierite tanto nos porfiroblastos como na matriz (Prazeres, 2011).

Os filões de quartzo, em alguns casos apresentam mineralizações de cassiterite e volframite. Durante o Paleozóico Superior e o todo o Mesozóico, o maciço manteve-se emerso, tendo sofrido erosão (Ribeiro et al. 1965).

O concelho de Nisa litologicamente é representado predominantemente por duas litologias. A Norte, afloram essencialmente metassedimentos (xistos e grauvaques do Ediacariano). A Sul, encontram-se sobretudo rochas granitóides do Maciço de Nisa.

A área de estudo está inserida na zona Norte de Nisa onde, como já foi referido anteriormente, encontram-se xistos e grauvaques (Grupo das Beiras) pertencentes ao Complexo Xisto-Grauváquico do Ediacariano-Câmbrico inferior (Solá, 2007).

Na área de Nisa, o Grupo das Beiras compreende uma sequência de filitos micáceos, quartzo-micáceos, xistos micáceos, grauvaques e metagrauvaques, xistos quartzo-calossilicatados e ainda filitos e metassiltitos negros, grafitosos e fosfatados (Solá, 2007).

Os grauvaques, em geral, encontram-se acentuadamente metamorfizados, constituindo metagrauvaques. Mineralogicamente, são constituídos sobretudo por quartzo, moscovite, sericite, clorite e biotite, sendo que, quanto mais acentuado for o metamorfismo, maior é a percentagem de biotite (Ribeiro et al. 1965).

Na zona Sul as rochas graníticas pertencem ao batólito de Nisa, estes granitos estão enquadrados nos grupos dos granitos tardi e pós-orogénicos, atendendo à terceira fase de deformação Varisca (Ferreira et al. 1987).

No batólito de Nisa distinguem-se duas fácies diferentes, o Granito de Gáfete e o Granito de Nisa. O primeiro é um granito de duas micas, com predominância da moscovite e de granulometria média a fina. Por outro lado, o Granito de Nisa é um granito monzonítico de granularidade grosseira, porfiroide com megacrists de feldspato potássico, biotítico-moscovítico, com predominância de biotite. (Ribeiro et al. 1965). Segundo Ribeiro et al. (1965), a mineralogia deste tipo de rocha pode ser variável, existem por isso minerais essenciais na sua constituição como o quartzo, oligoclase, albite-oligoclase, microclina-perthite, microperthite, microclina, biotite e moscovite, existem ainda os minerais acessórios como a apatite, zircão, andaluzite, silimanite, cordierite e turmalina. Este autor refere ainda como minerais secundários a caulinite, sericite, clorite, rútilo acicular, esfena, pirite, óxidos e hidróxidos de ferro.

A Bacia Terciária do Tejo está representada no concelho de Nisa por alguns retalhos de formações sedimentares que assentam principalmente em metassedimentos do Grupo das Beiras, nas proximidades da margem esquerda do rio Tejo (Martins et al. 2010). Sobre estes, encontram-se afloramentos com dimensões variáveis de depósitos essencialmente arcóscicos,

muito mais recentes, pertencentes à Formação de Cabeço do Infante, do Grupo da Beira Baixa de idade Eocénico médio ao Oligocénico superior (Cunha et al. 2009).

2.3. Mineralogia, Geoquímica e Teores do Jazigo

A formação dos jazigos de urânio pode ter diferentes origens, como tal existem vários tipos de jazigos de grande importância mundial dos quais os jazigos em arenitos, em inconformidades, paleoplacers, jazigos do tipo cobre-ouro em óxidos de ferro (IOCG), entre outros como está representado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais tipos de jazigos de urânio no mundo; adaptado de Ferreira (2015)

Tipo de Jazigo	Teor médio em Urânio (%)
Em Arenitos	0,05-0,25
Em Filões	1
Em Inconformidades	0,35-10
Em Paleoplacers	0,03-0,14
Vulcanogénicos	0,05-0,1
Intrusivos	
IOCG	
Metassomáticos	0,2

O jazigo de Nisa ocorre sob a forma de disseminações em xisto resultantes de faixas de esmagamento do xisto mosqueado ou impregnações ao longo dos planos de xistosidade. Na zona de maior meteorização dos xistos observa-se uma mineralização abundante acompanhada por impregnações limoníticas, enquanto que nas zonas mais sãs da rocha apenas se verifica a ocorrência de cristais dispersos. Este fato leva a crer que este tipo de mineralização disseminada está sobretudo dependente de faixas fraturadas e esmagadas e laminadas. A faixa mineralizada de urânio ocorre segundo zonas de irregulares de maior concentração mineral separada, por vezes por zonas praticamente estéreis à superfície do terreno. Esta mineralização urinífera é constituída mineralogicamente por autunite, saleíte, bassetite, fosfuranilite, rara torbernite e produtos negros de urânio (Limpo de Faria & Pinto de Mesquita, 1962; Portugal & Ferreira, 1971; Ferreira, 2015).

Os xistos são constituídos essencialmente por clorite, moscovite e biotite, com quartzo, óxidos de ferro e alguns minerais acessórios. O quartzo ocorre essencialmente fraturado, com óxidos de ferro ou outros minerais a preencher essas fraturas. Relativamente às zonas de porfiroblastos, observa-se a paragénese quartzo e biotite, a qual resulta da retrogradação da cordierite. No interior destas zonas, podem-se encontrar grãos de moscovite, biotite, alguns destes filossilicatos previamente alterados para clorite (Prazeres, 2011).

O reconhecimento do jazigo foi realizado a partir vários trabalhos de prospeção de forma a delimitá-lo e caracterizá-lo detalhadamente. Após 3 fases de prospeção foi possível delimitar o jazigo em profundidade, verificando-se que a mineralização de urânio ocorre predominantemente à superfície. Os teores mais elevados ocorrem até aos 25 metros, sendo que a partir desta profundidade os teores diminuem drasticamente. mineralização é independente da litologia, associando-se a fraturas verticais e sub-verticais, e subparalelas aos grandes cisalhamentos WNW. Existem ainda zonas mineralizadas ligadas a fraturas sub-horizontais, conjugadas com falhas verticais, detetadas apenas durante a campanha de sondagens (Limpo de Faria, 1965; Alves de Campos, 2002; Ferreira, 2015).

Segundo Alves de Campos (2002) estima-se que o volume do jazigo seja de 16 milhões de m³ com teor médio de 102 ppm urânio. Com a densidade de 2,1 para minério “seco” as reservas geológicas estimam-se em 3 500 toneladas de urânio. Existe, no volume total do jazigo, uma tonelagem considerável de urânio com um teor médio 15 a 20 vezes superior ao teor médio no Maciço Hespérico. Cerca de 7,4% do volume do jazigo tem teor médio de 900 ppm de urânio, ocorrendo também locais onde o teor médio é cerca de 3 900 ppm de U.

3. MATERIAIS

No âmbito do trabalho realizado por Ferreira (2015), procedeu-se à colheita de amostras de solos e sedimentos de corrente na envolvente ao depósito de urânio de Nisa. Os solos e sedimentos recolhidos apresentam uma composição mineralógica básica, constituída sobretudo por quartzo, aluminossilicatos, micas e óxidos de ferro. Estas amostras foram analisadas estatisticamente, verificando-se que algumas delas têm algumas singularidades.

Ferreira (2015) verificou, através de análise estatística multivariada, que existem dois grupos, com comportamentos diferentes, formados por elementos distintos que apresentam muito boas correlações (figura 3.1). O grupo 1 formado pelo urânio, molibdénio, e nióbio e o grupo 2 constituído pelo arsénio, vanádio e crómio. Por este motivo foram escolhidas 4 amostras para avaliar a forma como os elementos se comportam no meio. As amostras escolhidas designam-se por Am27 (colhida junto a uma escombreira de minérios), Am48, Am103 e Am218, das quais se pretende avaliar a especiação e mobilidade do urânio (U) e atendendo aos resultados obtidos por Ferreira (2015), para além deste elemento, verificou-se que seria útil a avaliação do molibdénio (Mo), chumbo (Pb), arsénio (As), zinco (Zn), cobre (Cu), manganês (Mn), crómio (Cr), vanádio (V), nióbio (Nb), cálcio (Ca) e bário (Ba), uma vez que estes elementos, para as amostras escolhidas, evidenciaram concentrações mais altas comparativamente com o seu *clarke*.

De destacar que, do ponto de vista geoquímico, a diversidade de elementos seleccionados para análise, tanto de origem máfica ou de possível origem sedimentar (exemplo do Cr, V e Mo) como tipicamente félsicos (como o U e o Nb) poderá ser justificada devido à ocorrência de uma auréola de metamorfismo resultante do contacto entre uma formação félsica (granito) com uma formação primariamente sedimentar e que veio originar os metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico que ocorrem no local. (Ferreira, 2015).

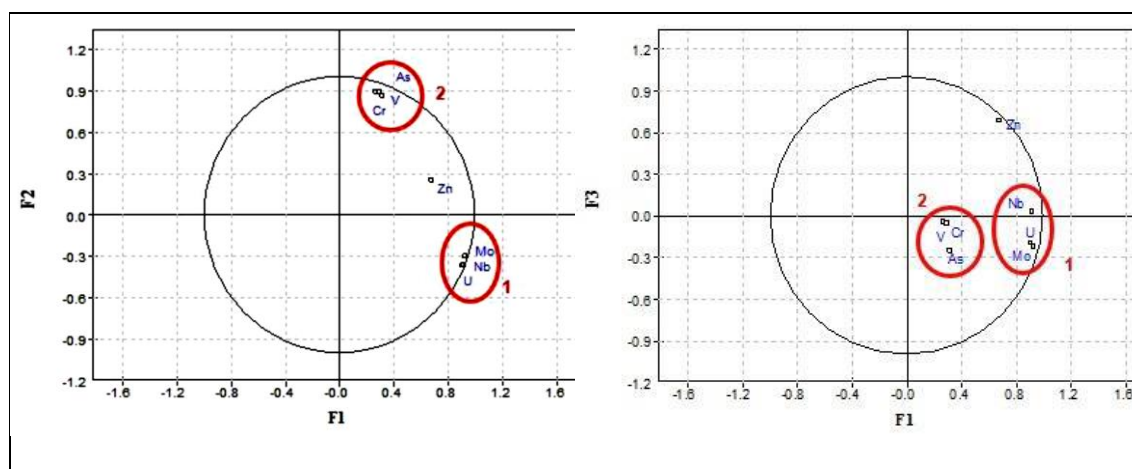


Figura 3.1 - Projeção das variáveis no 1º e 2º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos (Ferreira, 2015)

Para cada uma das amostras foram seleccionadas duas frações distintas, grosseira (1) e fina (7), de forma a averiguar de que forma a fração granulométrica do solo/ sedimento pode interferir no comportamento dos elementos.

As 4 amostras apresentam características diferentes e a sua localização é variável, tendo como ponto de referência uma ribeira que intersecta a área de uma anomalia. Na tabela seguinte são apresentadas as características das amostras escolhidas.

Tabela 3.1 - Informações gerais sobre as amostras escolhidas para análise

Designação	Localização ^{a)} (m)	Tipo Material	Fração granulométrica
Amostra 27 ^{b)}	50.0	Solo	1- [2mm; 4mm] e 7- [<63µm]
Amostra 48	90.0	Sedimento	1- [2mm; 4mm] e 7- [<63µm]
Amostra 103	200.0	Sedimento	1- [2mm; 4mm] e 7- [<63µm]
Amostra 218	430.0	Sedimento	1- [2mm; 4mm] e 7- [<63µm]

a) Ponto de referência – ribeira

b) Amostra recolhida junto a uma escombreira de minérios

4. MÉTODOS

4.1. Extração Sequencial (ES)

Neste trabalho o procedimento utilizado para a realização da extração sequencial das distintas amostras teve em conta a metodologia sugerida por Tessier et al. (1979), contudo foi necessário fazer algumas adaptações.

Tessier et al. sugerem a centrifugação da amostra + reagentes, mas para a realização deste trabalho optou-se por fazer apenas a agitação das misturas para preservar as características das amostras. Para além disto o método sugerido pelos autores sugere que sejam realizadas 5 extrações referentes às frações trocável (F1), ligada a carbonatos (F2), ligada a óxidos de Fe-Mn (F3), ligada a matéria orgânica (F4) e fração residual (F5), contudo nesta situação optou-se por não realizar a extração correspondente a F5. Assim sendo para os resultados obtidos em F4 terão de ser tidos em conta os metais ligados à matéria orgânica e ainda os que estão ligados à fração residual.

A extração sequencial é um processo moroso e que requer uma variada quantidade de reagentes (figura 4.1) adequados à fração que pretendemos extrair.

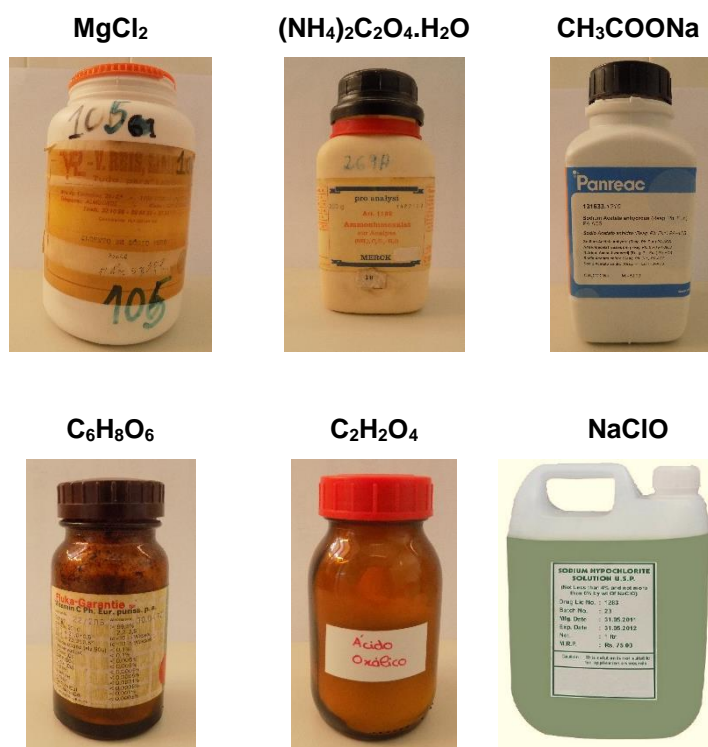


Figura 4.1 - Reagentes utilizados no processo de extração sequencial

A E.S. realizada consistiu no fracionamento das amostras em 4 extrações sucessivas: (i) trocável (F1); (ii) ligada a carbonatos (F2); (iii) ligada a óxidos de Fe-Mn (F3); (iv) ligada a matéria orgânica (F4). Para a realização deste processo pesou-se 20g de material seco, de cada uma das amostras e de seguida procederam-se às extrações descritas nos seguintes pontos:

- 1) Fração trocável (F1): à amostra adicionou-se 15ml MgCl_2 1mol L^{-1} (pH 7,0) e agitou-se por 2 horas, à temperatura ambiente.
- 2) Fração ligada a carbonatos (F2): para a extração dos elementos ligados aos carbonatos juntou-se 30ml de NaOAc 1mol L^{-1} (pH 5,0), seguindo-se a agitação durante 5h a temperatura ambiente.
- 3) Fração ligada a óxidos de Fe, Al e Mn: nesta fração o fracionamento dos óxidos obteve-se a partir 40ml de uma solução redutora composta por oxalato de amónio (0.2 mol L^{-1}), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) (0.2 mol L^{-1}) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (0.1 mol L^{-1}). A mistura foi agitada durante 30 minutos em banho-maria a 90°C e na ausência de luz, uma vez que alguns dos reagentes podem sofrer alterações com a luz.
- 4) Fração ligada a matéria orgânica: para este fracionamento adicionou-se 15ml de NaOCl 5% (pH 8,5) e de seguida fez-se a agitação durante 30min em banho-maria a 90°C.

Entre cada extração a amostra foi suspensa com 5ml de NaCl 0,1mol L^{-1} para limitar a readsorção do metal.

No final deste processo cada uma das 4 amostras iniciais subdividiram-se em 4 frações, frações essas correspondentes às do processo de extração sequencial (F1, F2, F3, F4+Resíduo).

4.2. Análise de Fluorescência de Raios-X

O método de análise de fluorescência e raios x consiste na utilização de uma fonte de radiação de elevada energia (radiação X) que provoca a excitação dos átomos da amostra. Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia, ele absorve esta energia, promovendo eletrões a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo encontra-se numa situação instável, chamada “Estado Excitado”. Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia (menor do que a energia produzida pela radiação X) denominada de radiação fluorescente. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (Beckhoff, 2006).

Para a realização desta análise foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X da Niton – Thermo Scientific Niton XL3p X-ray, que tanto pode ser utilizado em campo como no laboratório (figura 4.2). A unidade de medida é partes por milhão (ppm) e permite avaliar a concentração de 43 elementos. A leitura é dada no computador onde sai um ficheiro *excel*, com todas as concentrações, e uma espectrograma onde permite verificar quais os elementos com maior percentagem na amostra. É recomendada a utilização de uma atmosfera de gás hélio que permite a substituição do ar presente no tubo da radiação X por gás hélio de forma a permitir a análise direta dos elementos magnésio, alumínio, silício, fósforo e níveis baixos de enxofre (Ferreira, 2015).



Figura 4.2 - Espectrômetro de fluorescência de raios X da Niton – Thermo Scientific Niton

4.3. Avaliação da Mobilidade dos Metais

Através dos dados obtidos referentes às concentrações dos elementos em cada uma das frações da extração sequencial é possível estimar o fator de mobilidade dos metais em solos (FM) (Soon 1990). O cálculo do FM deve adaptar-se aos resultados obtidos da extração sequencial, ou seja, irá depender das frações em que se encontram ligadas maiores concentrações de metais. A fórmula que serve de base para o cálculo de FM consiste na divisão da primeira fração extraível, ou seja, a fração dos trocáveis (F1), pelo somatório das demais frações ($\sum F1 + F2 + F3 + F4$) obtidas por extração sequencial, cujo o resultado é expresso em percentagem (%), conforme está demonstrado na equação (1). Contudo neste trabalho será necessário adaptar esta equação aos resultados da extração sequencial, como será demonstrado mais à frente.

$$(1) FM = \left[\frac{F1}{\sum F1 + F2 + F3 + F4} \right] \times 100$$

4.4. Programas Informáticos Utilizados

Para a realização deste trabalho foram utilizados 3 programas informáticos: o *Excel* 2016, o *Andad* 7.10 e o *R* 3.3.2. O Excel foi usado para os cálculos e tratamento estatístico mais básico, possibilitando a inserção dos dados nos outros programas. O programa *Andad*, desenvolvido pelo Centro de Geossistemas (CVRM) do Instituto Superior Técnico (IST) possibilita a análise de dados, com ferramentas para a análise univariada, bivariada e multivariada. Relativamente ao R é usada linguagem de programação de forma a obter análise estatística que desejamos. Tal como o Andad, este software permite fazer uma análise uni, bi e multivariada dos dados.

4.5. Scanning Electron Microscopy (SEM)

O *scanning electron microscopy* (SEM), também conhecido como microscópio eletrónico de varredura (figura 4.3), é um instrumento que utiliza um feixe de eletrões de alta energia de forma a gerar uma variedade de sinais, quando atinge a superfície sólida de uma amostra. Estes sinais dão informações sobre a amostra como a morfologia externa (textura), composição química, estrutura cristalina e orientação dos materiais que constituem a amostra. Para a maioria dos estudos, estas informações são recolhidas de uma área selecionada da superfície da amostra, gerando uma imagem bidimensional que exhibe variações espaciais dessas propriedades, em que a ampliação pode ir desde 20x a 30 000x. O SEM também é capaz de realizar análises locais pontuais usuais em situações em que se pretende uma determinação qualitativa ou semiquantitativa de composições químicas, estrutura cristalina e/ ou orientações dos cristais (Argast, 2004).



Figura 4.3 - Scanning Electron Microscopy (Retirado de: <https://www.jeol.co.jp>)

Os elétrons acelerados no SEM carregam quantidades significativas de energia cinética, e esta energia é dissipada como uma variedade de sinais produzidos por interações entre os elétrons e a amostra quando os elétrons incidentes são desacelerados na amostra sólida. Esses sinais incluem elétrons secundários (que produzem imagens de SEM), *backscattered*, *diffracted backscattered* (usados na determinação de estruturas de cristais e orientações de minerais), fótons (raios-x característicos usados para análise elementar, luz visível e calor. Os elétrons secundários são utilizados sobretudo para mostrar a morfologia e topografia de amostras, enquanto que os elétrons *backscattered* usam-se para demonstrar contrastes na composição em amostras multifásicas (Argast, 2004).

À medida que os elétrons excitados retornam aos seus estados de energia mais baixos, produzem raios-x, com um determinado comprimento de onda característico de cada elemento, da amostra considerada.

A análise de SEM é considerada não destrutiva uma vez que não leva à perda de material, sendo possível o mesmo material repetidamente. (Beane, 2004).

O SEM, para além da sua aplicabilidade na geologia é também de grande utilidade em outras áreas científicas como a biologia, química, física, engenharia, medicina, metalúrgica, entre outras.

Para a utilização deste tipo de análise é necessária uma preparação prévia da amostra para que a qualidade das imagens e dos resultados sejam os melhores possíveis. Essa preparação poderá ser mínima ou mais elaborada dependendo da natureza das amostras e dos dados que se pretendem obter. A preparação mínima consiste na aquisição de uma amostra que se coloca na câmara do SEM. No caso de amostras eletricamente isolantes deve-se revestir com uma fina camada de um material condutor, como o carbono, ouro ou outro metal ou liga. Também a escolha deste material deverá depender do tipo de análise e dados que se pretende, de forma em que não haja enviesamento dos resultados (Argast, 2004).

Apesar da versatilidade do SEM existem algumas limitações que devem ser tidas em conta. As amostras devem ser sólidas e as medidas da amostra é limitada de forma a esta caber na câmara do microscópio. A deteção de elementos leves, com números atômicos inferiores a 11 é muito difícil (Beane, 2004).

5. ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1. Análise Univariada

Primeiramente foi realizada uma análise univariada para o conhecimento de dados estatísticos básicos apresentados na tabela do Anexo 1 e demonstrados graficamente para cada elemento. Os resultados obtidos são apresentados segundo a sua média e desvio padrão, para cada uma das amostras (Am27, Am48, Am103 e Am218) atendendo à sua fração granulométrica (1 ou 7) e à etapa de extração sequencial em que foi fracionada. A média dos resultados foi calculada a partir das 3 medições efetuadas para cada uma das amostras atendendo às diferentes fases de fracionamento do processo de extração sequencial. Possíveis erros de medição poderão estar relacionados com o facto de as amostras não terem sido homogeneizadas.

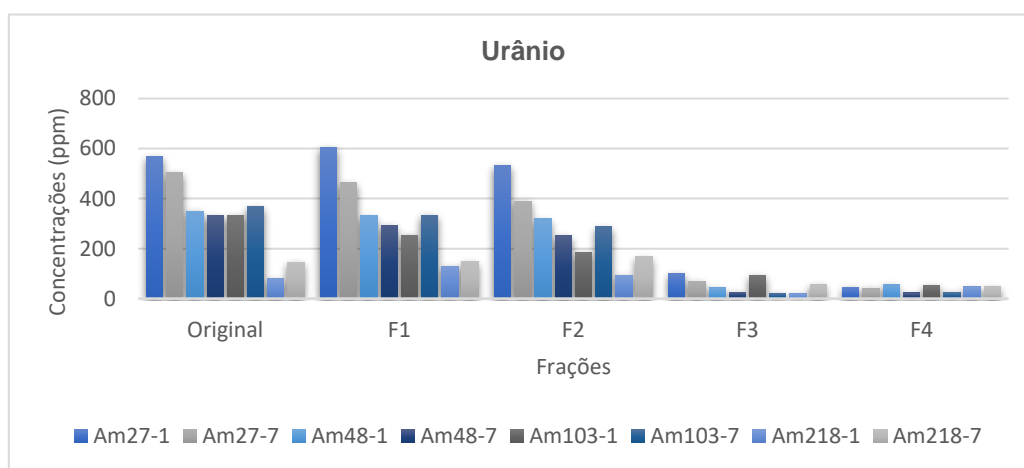


Figura 5.1 - Representação da evolução de concentrações de U ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Para cada uma das amostras verifica-se que as concentrações do estado original do urânio (figura 5.1) são maiores para a amostra 27 (570,50 ppm) e menores para a amostra 18 (80,18 ppm). Observa-se também que ao longo das etapas de fracionamento este elemento vai diminuindo suavemente as suas concentrações até que na fração dos óxidos de Fe-Mn aparece em quantidades consideravelmente menores. Este acontecimento sugere que o urânio terá sido extraído, em grande parte, na 3ª fase da extração sequencial, o que leva a crer, que neste caso de estudo, ele se encontra associado sobretudo à fase dos óxidos. Na fração da matéria orgânica + residual verifica-se que houve também uma pequena parte de urânio que foi extraída. Este comportamento do urânio é o mesmo para todas as amostras, apenas sendo variável a escala de concentração em que este se encontra.

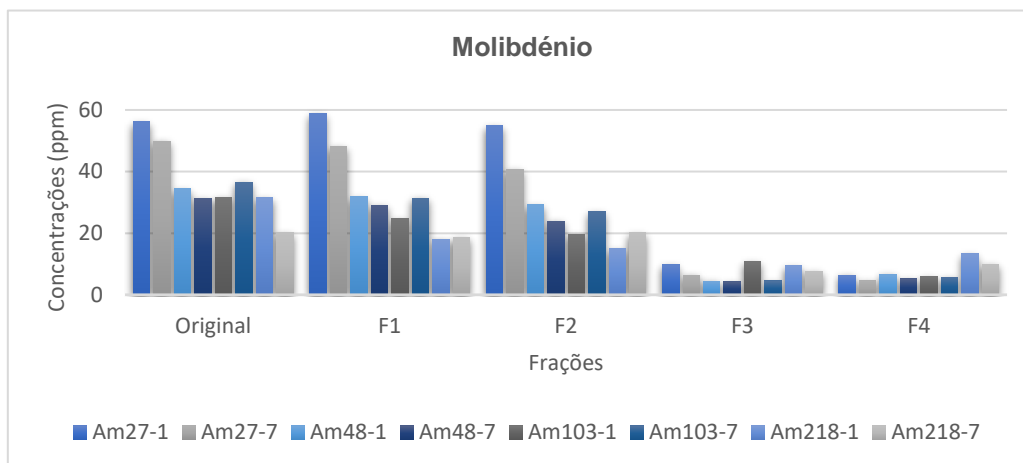


Figura 5.2 - Representação da evolução de concentrações de Mo ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

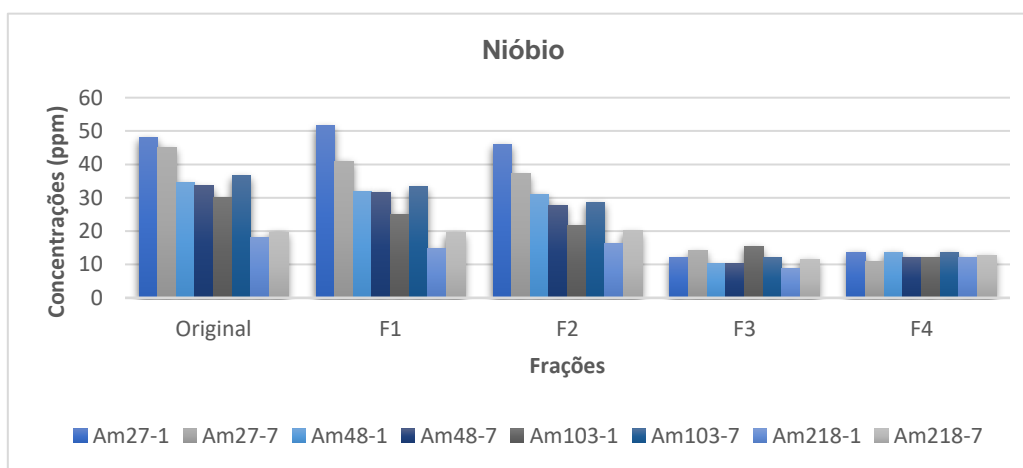


Figura 5.3 - Representação da evolução de concentrações de Nb ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

O perfil extração do urânio é o mesmo para o molibdênio (figura 5.2) e o nióbio (figura 5.3), qualquer que seja a amostra. Apesar destes dois elementos surgirem em baixas concentrações (Mo – [31,39;56,14] ppm; Nb – [18,09;48,13] ppm), são progressivamente extraídos, tal como o urânio. Na fração dos óxidos observa-se uma diminuição notória das suas concentrações, o que indica que, também o Mo e o Nb, se encontram maioritariamente sob a forma de óxidos de Fe-Mn.

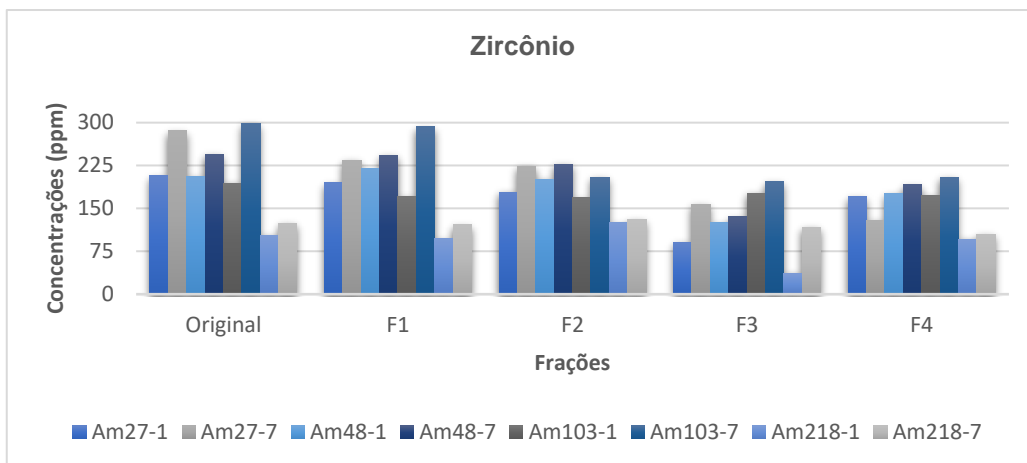


Figura 5.4 - Representação da evolução de concentrações de Zr ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Para as amostras em questão o zircônio não apresenta grande variabilidade de concentrações [103,35; 297,87] ppm. Ao analisar o gráfico correspondente ao Zr (figura 5.4) verifica-se que as suas concentrações são relativamente constantes para todas as amostras e que o seu comportamento perante a extração sequencial não é muito variável. A sua concentração de fração para fração praticamente não varia, sendo que é apenas em F3 que se verifica uma maior diminuição de concentração. Esta situação sugere que este elemento não tem grande disponibilidade para as concentrações em que se encontra no meio.

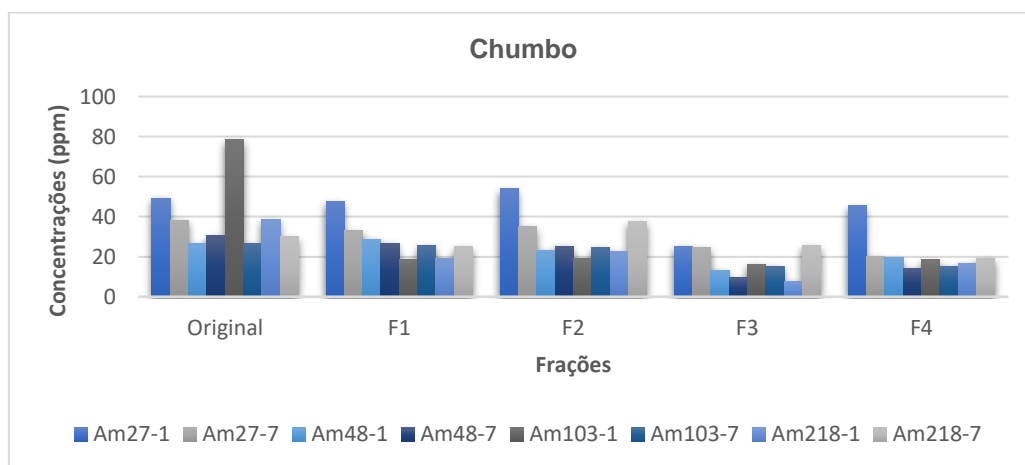


Figura 5.5 - Representação da evolução de concentrações de Pb ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

No caso do chumbo a variabilidade das concentrações originais não é muito grande [78,56;26,44] ppm (figura 5.5). Durante o processo de extração sequencial o Pb vai sofrendo um sucessivo fracionamento mais evidenciado durante a fração dos óxidos. No entanto, para a amostra 103-1, em que este elemento se encontra em maior quantidade, verifica-se que existe uma parte significativa que é extraída na fase dos trocáveis. Isto sugere que para concentrações mais altas o Pb está disponível na fração dos elementos trocáveis.

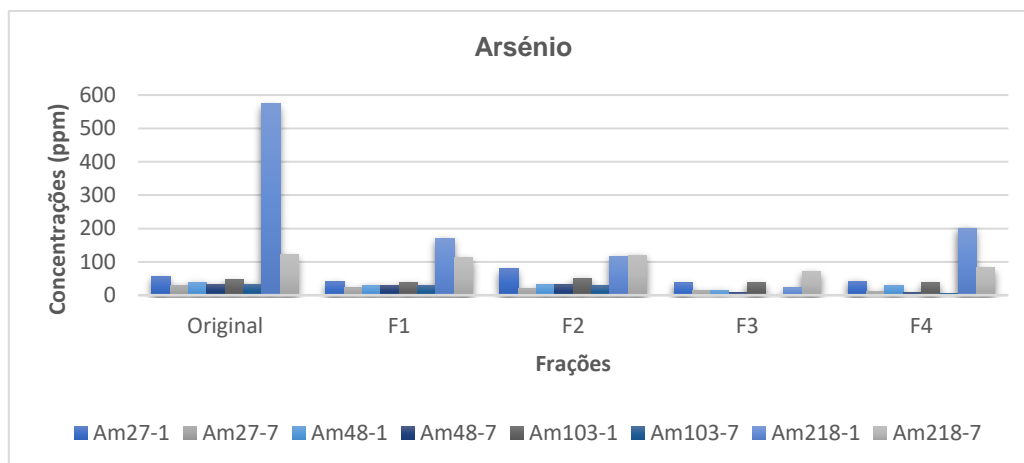


Figura 5.6 - Representação da evolução de concentrações de As ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Ao analisar os resultados da extração sequencial verificam-se alguns aspetos interessantes sobre a disponibilidade do arsénio no meio (figura 5.6). Primeiramente começa-se por observar que o As apresenta uma grande diferença em termos de concentrações de umas amostras para as outras.

A sua ocorrência mais baixa é de 28,91 ppm para a amostra 27 e a concentração mais alta é de 574,19 ppm na amostra 218-1 (situação oposta à do urânio). Independentemente da fração granulométrica em que se encontra, para as amostras 27, 48 e 103 o seu comportamento quando sujeito à extração sequencial é o mesmo, ou seja, não varia significativamente de forma a deduzir-se a que fração o As se encontra associado. No entanto, no caso da amostra 218-1 passa-se algo completamente diferente. Para esta amostra, as concentrações iniciais são elevadas e como tal é possível observar-se uma acentuada extração da fração original para a trocável, mantendo-se relativamente uniforme durante a fase dos carbonatos e voltando a diminuir na fração dos óxidos. Existe uma diferença notória do comportamento deste elemento na amostra 218-1 relativamente às outras amostras, como já foi referido. Para concentrações iniciais superiores o perfil comportamental do As durante a extração sequencial assemelha-se ao que acontece com elementos como o U, Mo e Nb. Tudo indica que a partir de uma determinada concentração o As deixa de estar disponível e por isso o seu comportamento deixa de ser como o da situação da amostra 218-1.

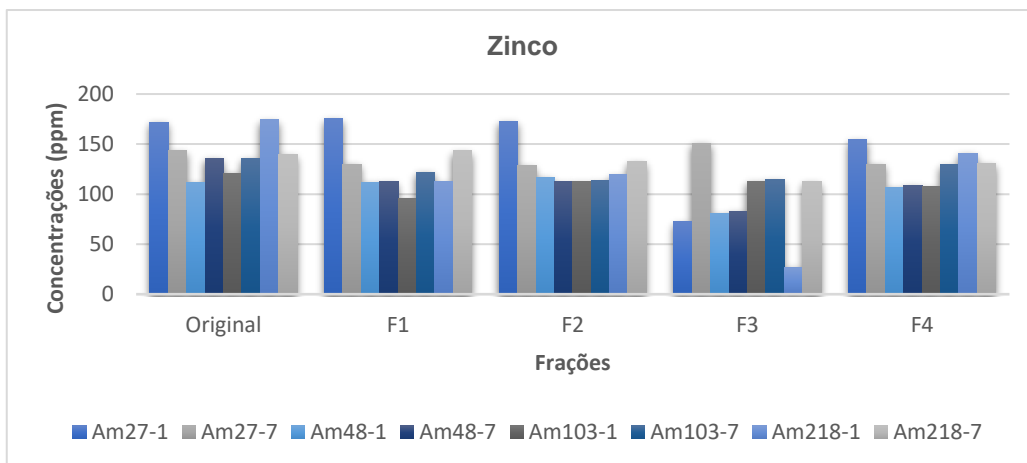


Figura 5.7 - Representação da evolução de concentrações de Zn ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Para as amostras originais, as concentrações de zinco não são muito variáveis [111,38;174,24] ppm, observando-se uma tendência de extração semelhante à do zircônio. As concentrações de Zn são relativamente constantes durante as diferentes fases da extração sequencial (figura 5.7), notando-se apenas na fase dos óxidos um maior fracionamento deste elemento.

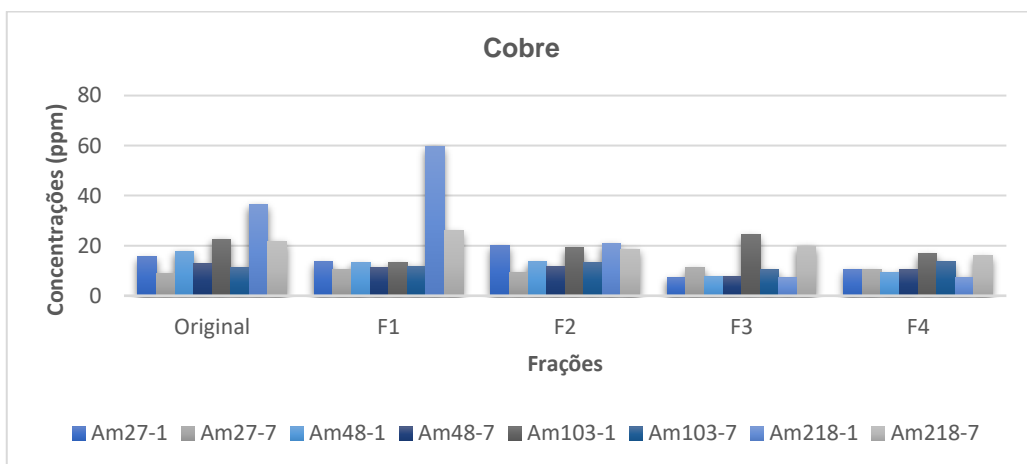


Figura 5.8 - Representação da evolução de concentrações de Cu ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Durante o processo de extração sequencial, o cobre não sofre grandes variações de concentração (figura 5.8). A extração deste elemento está mais evidenciada na fração 3, o que sugere que o Cu está associado sobretudo aos óxidos. O facto de as concentrações do Cu não variarem significativamente ao longo da extração sequencial indica que este não apresenta grande disponibilidade no meio.

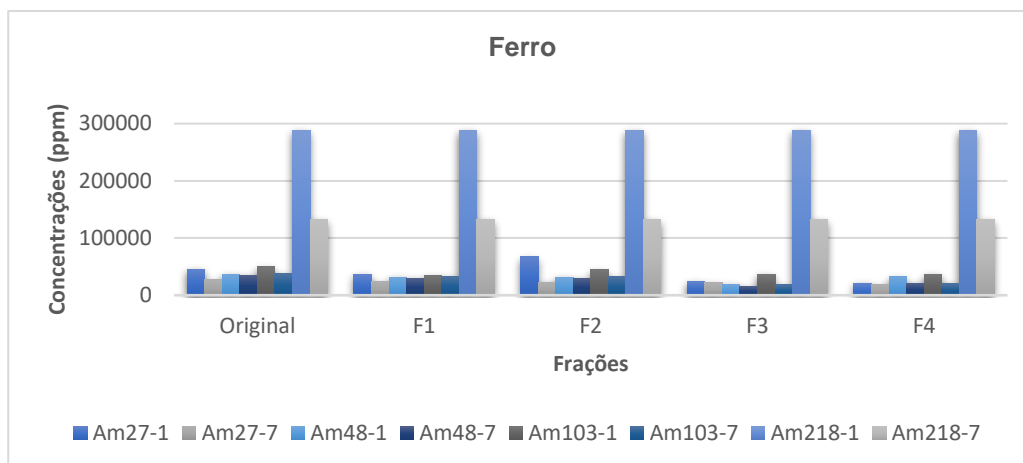


Figura 5.9 - Representação da evolução de concentrações de Fe ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

Na amostra 218 as concentrações de Fe são muito superiores às das restantes amostras, contudo em nenhuma delas é possível verificar-se o efeito da extração sequencial (figura 5.9). As concentrações mantêm-se praticamente inalteradas ao longo do processo, sugerindo que este elemento não se encontra disponível no meio, fazendo parte da fase primária da matriz do solo.

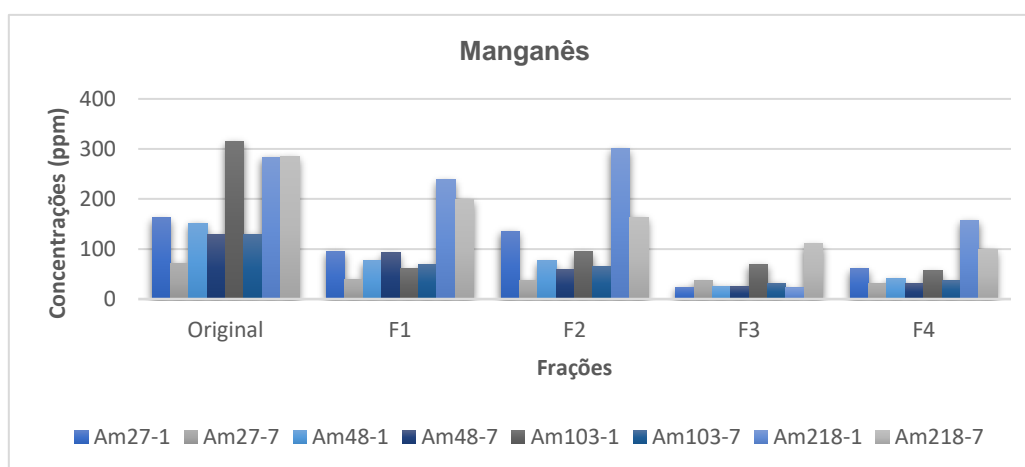


Figura 5.10 - Representação da evolução de concentrações de Mn ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

As concentrações de Mn nas diferentes amostras variam entre [71,11;314,88] ppm, sendo que as maiores concentrações ocorrem nas amostras 103 e 218 e as menores nas amostras 27 e 48 (figura 5.10). Quanto à extração sequencial é possível observar-se duas fases de maior fracionamento. Primeiro na fase dos trocáveis em que as concentrações de Mn diminuem substancialmente, mantendo-se na fração dos carbonatos e depois voltam a diminuir bastante na fase dos óxidos de Fe-Mn. Existe por isso uma parte de Mn que está disponível na fração dos elementos trocáveis e outra parte maior que está sobre a forma de óxidos.

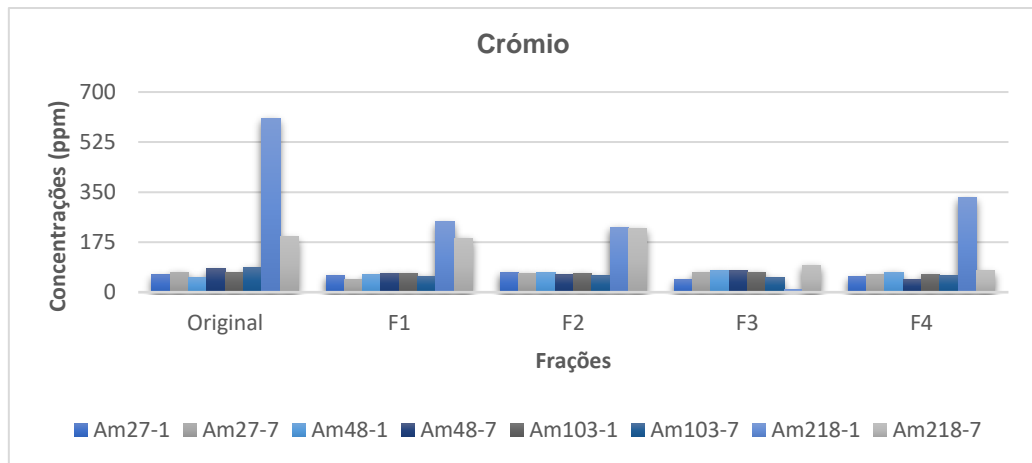


Figura 5.11 - Representação da evolução de concentrações de Cr ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

O crômio tal como o arsênio apresenta uma discrepância de concentrações de amostra para amostra [51,84;608,18] ppm. Para as amostras 27,48 e 103 as concentrações são relativamente baixas, no entanto para a amostra 218 o mesmo não acontece. Isto reflete-se no comportamento deste elemento ao ser fracionado (figura 5.11). Para as três primeiras amostras as concentrações, de fração para fração, variam de forma muito reduzida, evidenciando a não disponibilidade deste elemento no meio. Já no caso da amostra 218 o mesmo não acontece pois, tal como acontece ao arsênio, observa-se uma acentuada diminuição da concentração de Cr da fração dos carbonatos para a dos óxidos, o que sugere que este elemento aparece sobretudo sob a forma de óxidos e que também ele, apenas está disponível no meio para determinadas concentrações.

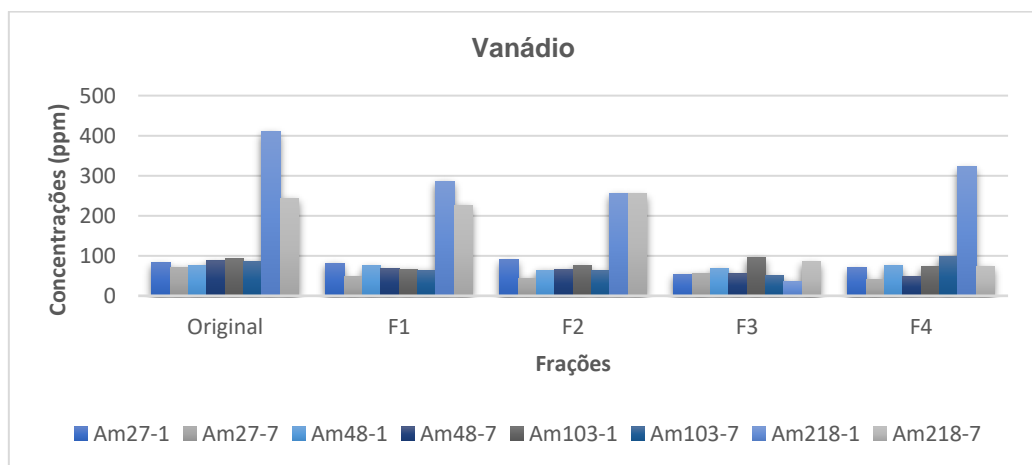


Figura 5.12 - Representação da evolução de concentrações de V ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

O vanádio de concentrações entre [71,14; 409,20] ppm apresenta o mesmo comportamento que o As e o Cr (figura 5.12). Este elemento existe em maiores concentrações na amostra 218 e em menores nas restantes amostras. Apenas no processo de extração sequencial realizado à amostra 218 observa-se um fracionamento significativo que nos permita dizer que este elemento se encontra sobretudo associado à fração dos óxidos.

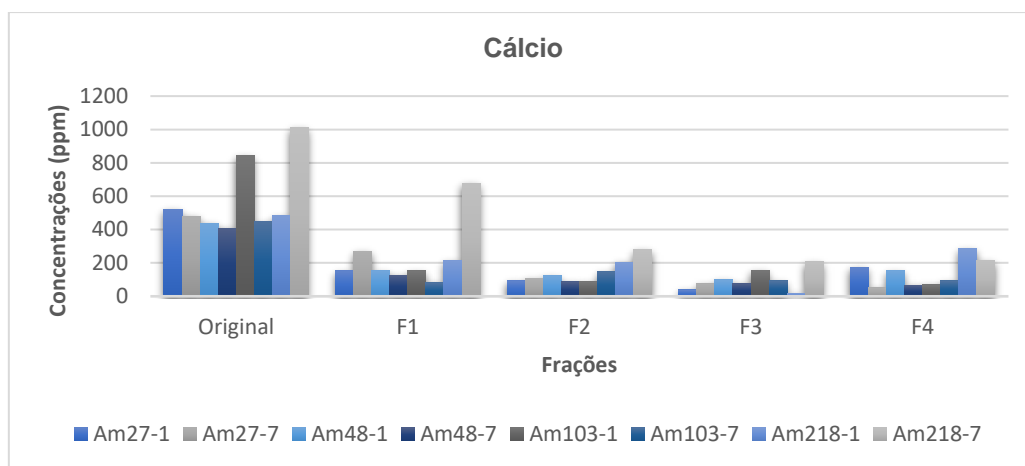


Figura 5.13 - Representação da evolução de concentrações de Ca ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

O cálcio apresenta concentrações relativamente altas variando entre [408,07;1010,10] ppm. Ao observar-se os resultados das concentrações obtidas pelo processo de extração sequencial (figura 5.13) verifica-se que este elemento vai diminuindo progressivamente de fração para fração, ou seja, o Ca ocorre tanto associado à fração dos elementos trocáveis como sob a forma de carbonatos, óxidos e matéria orgânica + resíduo. Isto sugere que o Ca é um elemento com grande disponibilidade no meio.

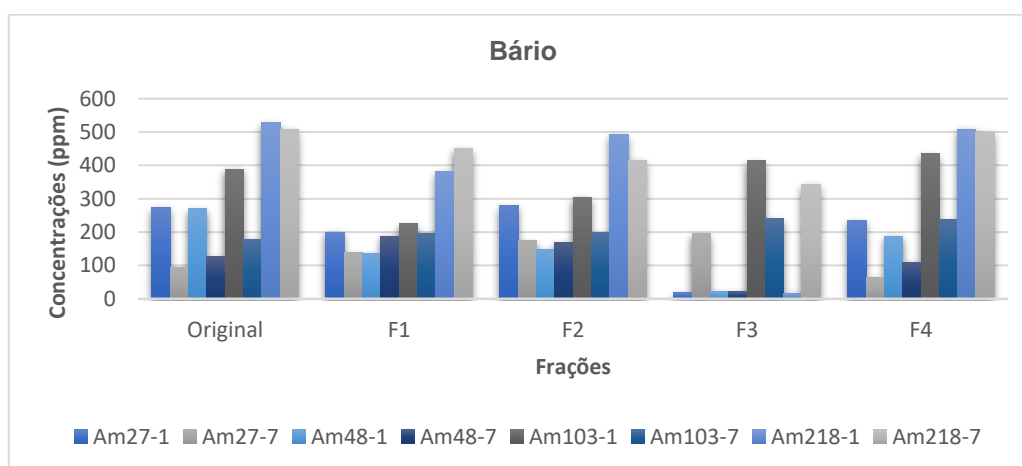


Figura 5.14 - Representação da evolução de concentrações de Ba ao longo do processo de extração sequencial para todas as amostras

O bário ocorre nas amostras com concentrações entre [94,20;506,65] ppm. Para qualquer uma das amostras o fracionamento é mais evidente na fração dos óxidos de Fe-Mn, o que sugere que este elemento se encontra sob a forma de óxidos no meio (figura 5.14).

Com a análise dos dados é possível agrupar alguns dos elementos segundo o seu perfil comportamental durante o processo de extração sequencial como mostram as figuras 5.15 e 5.16

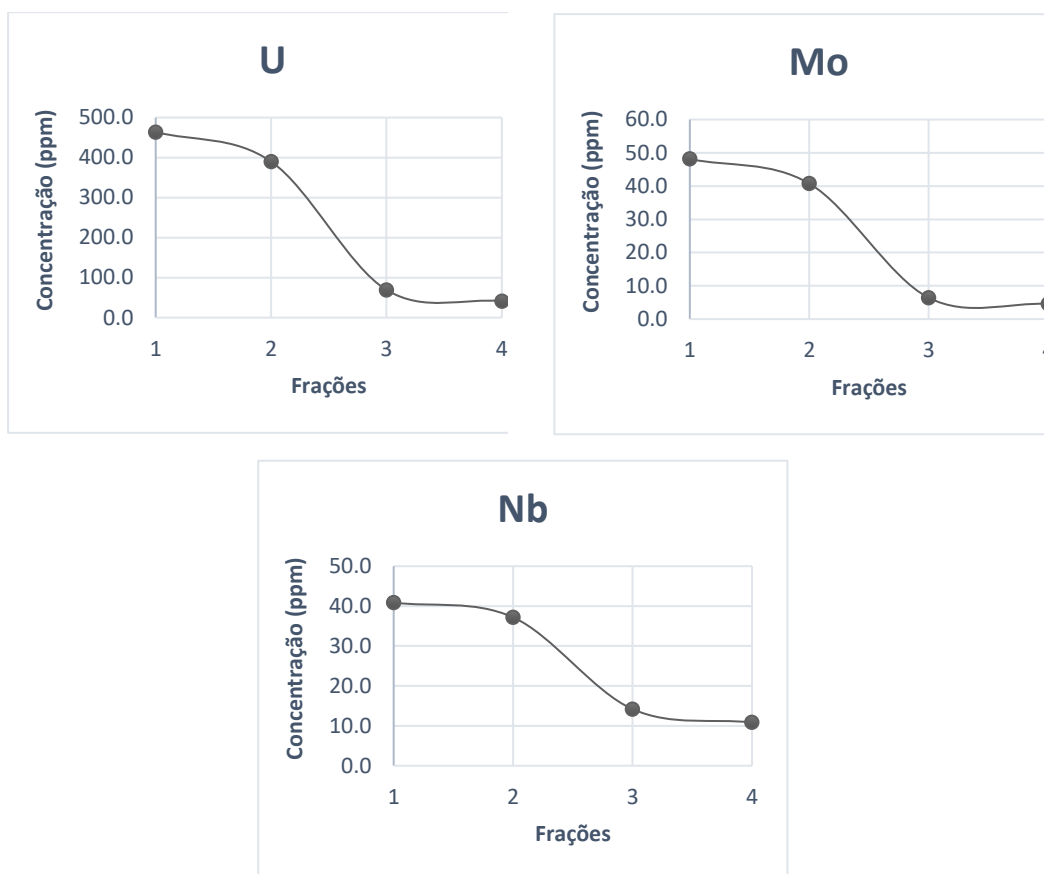


Figura 5.15 – Perfil 1 de extração do U, Mo e Nb

Como já referido anteriormente, o U, Mo e Nb têm o mesmo comportamento ao longo do processo de extração sequencial. Estes elementos sofrem uma pequena diminuição de concentração durante F1 e F2 enquanto que em F3 as concentrações descem abruptamente. De F3 para F4 existe também fracionamento, contudo mais suave. Os gráficos acima demonstram este comportamento que se mantém constante para os três elementos.

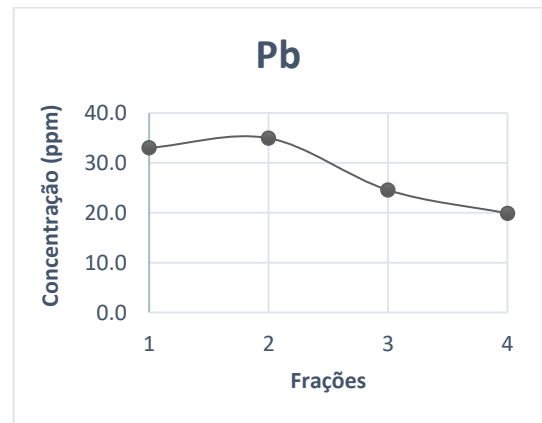
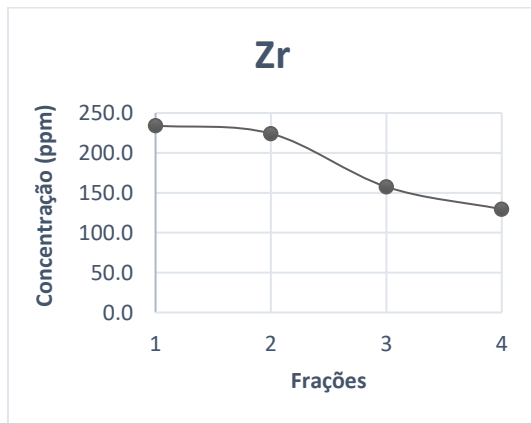
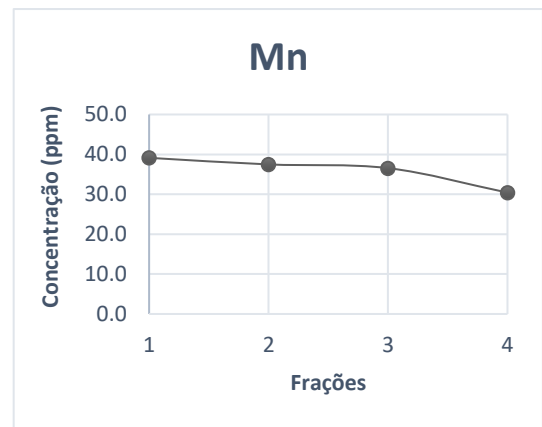
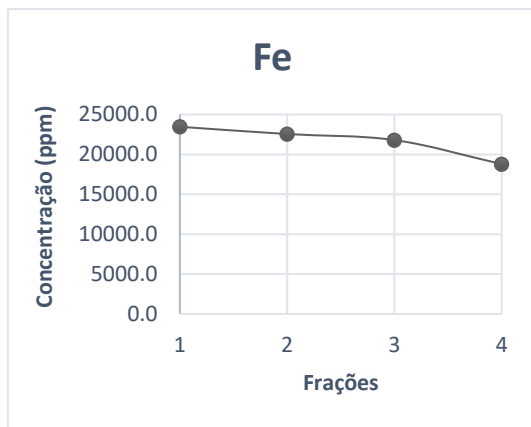
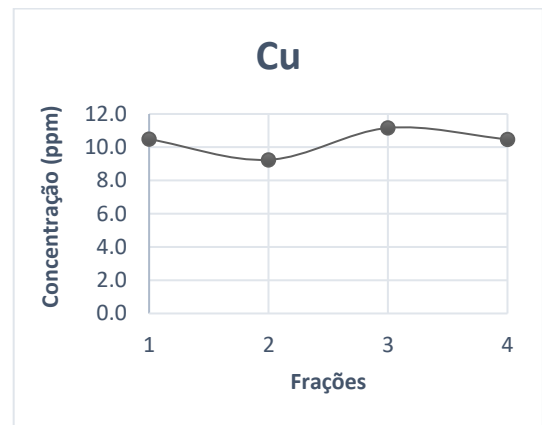
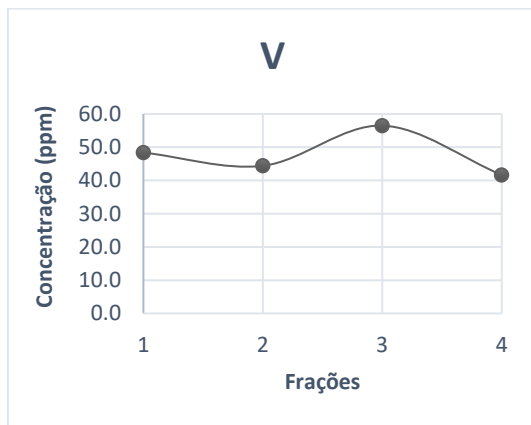
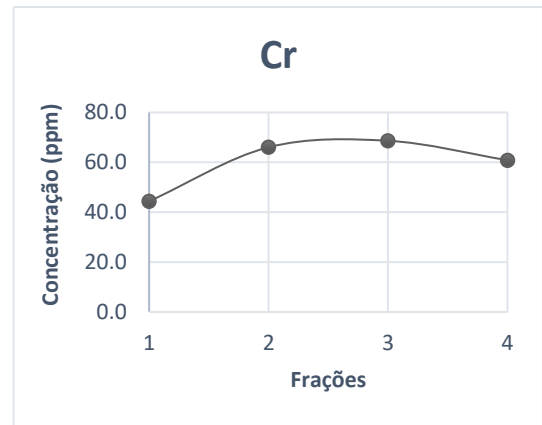
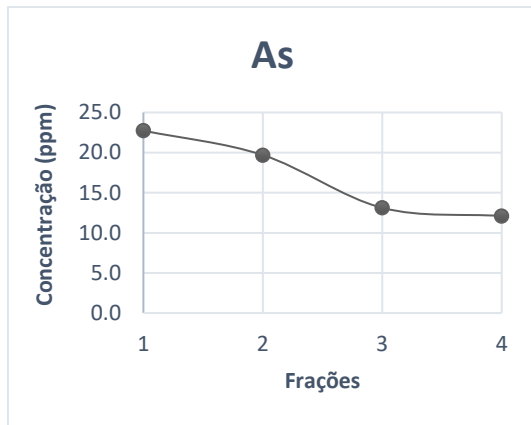


Figura 5.16 - Perfil 2 formado pelo As, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Zr e Pb

O perfil 2 é formado pelo As, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Zr e Pb uma vez que estes elementos, de forma geral, comportam-se de forma similar à extração sequencial. Como é possível observar-se este perfil é muito diferente do perfil 1. Nesta situação a concentração dos diferentes elementos vai diminuindo de forma ligeira, não sendo possível concluir com exatidão a que fração estes se encontram maioritariamente associados.

Contudo existe uma exceção para o comportamento do As-Cr-V durante a extração da amostra 218. Ao contrário do que acontece nas situações descritas acima, para a Am218 verifica-se que o comportamento destes elementos é similar ao do U-Mo-Nb (figura 5.17). Este comportamento mostra que para concentrações mais elevadas o As, Cr e V apresentam maior disponibilidade para serem extraídos.

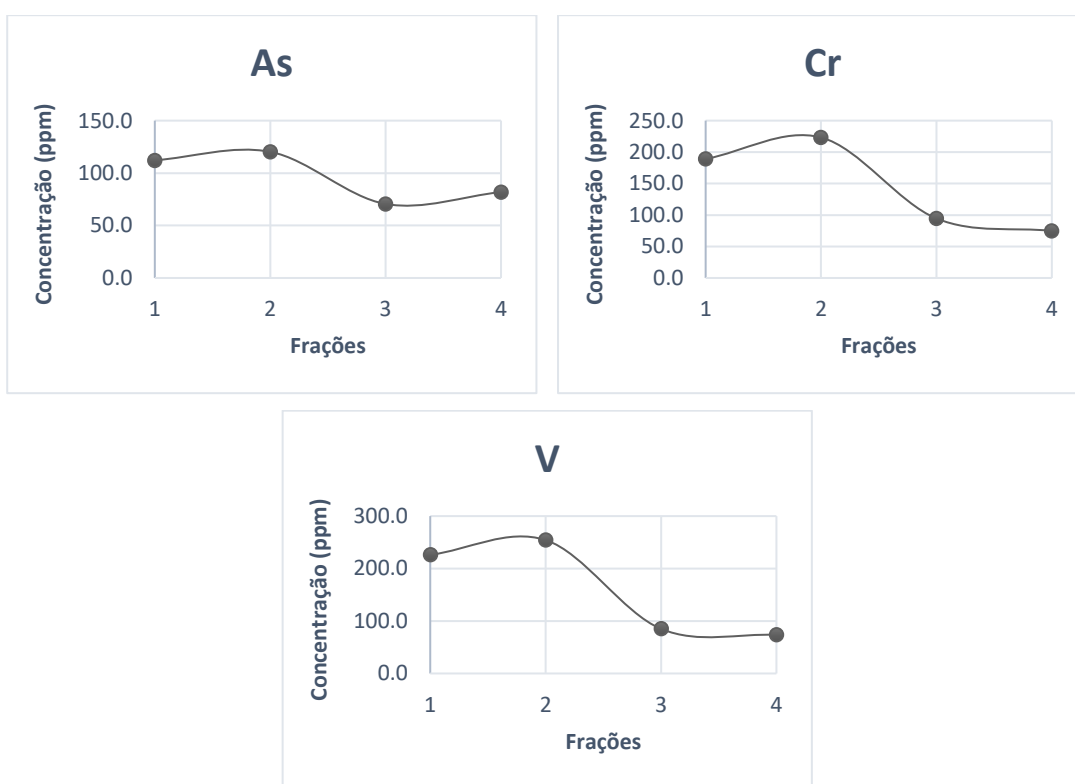


Figura 5.17 - Perfil de extração do As, Cr e V para a amostra 218

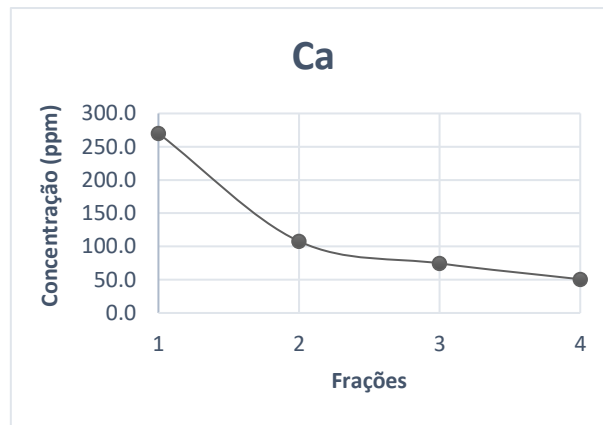


Figura 5.18 - Perfil 3 formado pelo Ca

O Ca apresenta um perfil singular pois desde o início da extração sequencial até ao fim, este elemento vai diminuindo as suas concentrações (figura 5.18). Verifica-se que da fração dos trocáveis para os carbonatos existe um fracionamento considerável o que leva a crer que este o Ca está associado sobretudo à fração dos carbonatos. Para F3 e F4 observa-se também uma diminuição de concentrações, no entanto muito menos significativas relativamente às outras frações.

O comportamento do Zn e do Ba, durante a extração sequencial, é muito variável de amostra para amostra não sendo possível criar qualquer tipo de perfil típico para estes elementos.

Resumindo existem 3 perfis de extração sequencial diferentes que representam a maior ou menor dificuldade de os elementos têm de serem extraídos durante o processo ES, o que reflete a sua mobilidade e disponibilidade. O U-Mo-Nb constituem o perfil 1, que se mantém constante para todas as amostras, independentemente das concentrações destes elementos e que reflete a forte associação com os óxidos uma vez que é desta fração que se extraem maiores concentrações de U, Mo e Nb. O perfil 2 formado pelo As, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Zr e Pb, indica que estes elementos não sofrem grandes variações em termos de concentração durante a ES, o que indicia a sua pouca disponibilidade. Contudo para a amostra 218 é possível observar-se que o As, Cr e V têm um comportamento diferente do representado pelo perfil 2. Para esta situação verifica-se que estes elementos têm maior propensão a serem extraídos, apresentando um perfil semelhante ao do U, Mo e Nb. Este acontecimento pode ser explicado pelo facto de na amostra 218 o As, Cr e V apresentarem maiores concentrações o que faz com que a sua disponibilidade aumente. Para a amostra 218 é necessário averiguar com estudos mais detalhados (caracterização mineralógica, SEM ou ICP-MS) que tipo de fenómenos estão a ocorrer para que o comportamento do arsénio, crómio e vanádio seja tão diferente das demais amostras. O perfil 3 é único para o cálcio que é facilmente extraível em todas as frações de extração sequencial, o que sugere a sua alta mobilidade.

De forma a compreender os perfis formados e as respetivas associações entre os elementos foi elaborada uma matriz de correlação representada no subcapítulo seguinte.

5.2. Análise Bivariada

Como referido anteriormente é necessário compreender que tipo de associações existem entre os elementos, e por isso elaborou-se uma matriz de correlação (tabela 5.1). Os números acima da diagonal principal correspondem ao coeficiente de *Spearman* e os abaixo ao coeficiente de *Pearson*.

Tabela 5.1 - Matriz de Correlação dos 14 elementos de interesse e respetiva legenda

	U	Mo	Zr	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	V	Nb	Ca	Ba
U	1.000	0.943	0.520	0.753	0.301	0.284	0.274	0.370	0.456	-0.007	0.123	0.933	0.255	0.036
Mo	0.987	1.000	0.468	0.695	0.363	0.325	0.334	0.449	0.522	-0.045	0.151	0.924	0.327	0.097
Zr	0.567	0.491	1.000	0.361	-0.430	0.117	-0.140	-0.291	-0.083	-0.445	-0.260	0.669	-0.104	-0.217
Pb	0.711	0.712	0.323	1.000	0.335	0.522	0.150	0.230	0.421	-0.076	0.116	0.711	0.302	0.064
As	-0.050	0.055	-0.461	0.119	1.000	0.301	0.735	0.902	0.837	0.559	0.752	0.210	0.621	0.702
Zn	0.437	0.449	0.346	0.708	0.268	1.000	0.444	0.246	0.480	0.147	0.309	0.419	0.417	0.481
Cu	-0.105	-0.014	-0.338	-0.080	0.877	0.233	1.000	0.845	0.870	0.592	0.821	0.281	0.575	0.850
Fe	-0.113	-0.004	-0.449	0.030	0.967	0.254	0.827	1.000	0.882	0.591	0.760	0.295	0.606	0.762
Mn	0.080	0.165	-0.272	0.202	0.844	0.326	0.629	0.881	1.000	0.608	0.798	0.460	0.721	0.766
Cr	-0.165	-0.073	-0.394	-0.020	0.922	0.247	0.842	0.949	0.807	1.000	0.698	-0.088	0.533	0.555
V	-0.136	-0.038	-0.391	0.020	0.927	0.248	0.824	0.947	0.857	0.977	1.000	0.140	0.650	0.767
Nb	0.992	0.980	0.633	0.716	-0.083	0.483	-0.131	-0.132	0.066	-0.182	-0.152	1.000	0.288	0.093
Ca	0.054	0.118	-0.168	0.163	0.583	0.355	0.414	0.597	0.589	0.586	0.616	0.054	1.000	0.604
Ba	-0.113	-0.036	-0.177	0.094	0.735	0.439	0.627	0.768	0.729	0.669	0.698	-0.095	0.568	1.000

Excelente Correlação	[-1; -0,8[U]0,8; 1]
Muito Boa Correlação	[-0,8; -0,7[U]0,7; 0,8]
Boa Correlação	[-0,7; -0,6[U]0,6; 0,7]
Fraca Correlação	[-0,6; -0,5[U]0,5; 0,6]
Correlação Ausente	[-0,5; 0,5]

Os pares de elementos que apresentam uma excelente correlação, segundo o coeficiente de *Pearson*, são o U/Mo, U/Nb, Mo/Nb, As/Cu, As/Fe, As/Mn, As/Cr, As/V, Cu/Fe, Cu/V, Fe/Mn, Fe/Cr, Fe/V, Mn/Cr, Mn/V e o Cr/V. Para elementos como o Zn, Zr, Pb Ca e Ba as correlações não são tão evidentes. O Zn e o Zr não apresentam uma correlação considerável com nenhum dos outros elementos.

Tanto para o coeficiente de *Pearson* como o de *Spearman* é possível encontrar muito boa correlação entre o Pb/U e o Pb/Nb, acontecimento que pode estar relacionado com o facto do chumbo ser o produto do decaimento do U. No caso do cálcio as correlações são muito baixas e por isso devem ser menosprezadas. Para o Ba verifica-se uma correlação muito boa com o As, o Fe e o Mn, segundo o coeficiente de *Pearson* e de *Spearman*. A estes valores está sempre associado uma incerteza e devido ao coeficiente de *Pearson* ser superior ao de *Spearman*, alguns pares de valores anómalos podem estar a contruir uma correlação artificial entre as variáveis que globalmente não têm correlação provocando um enviesamento de resultados.

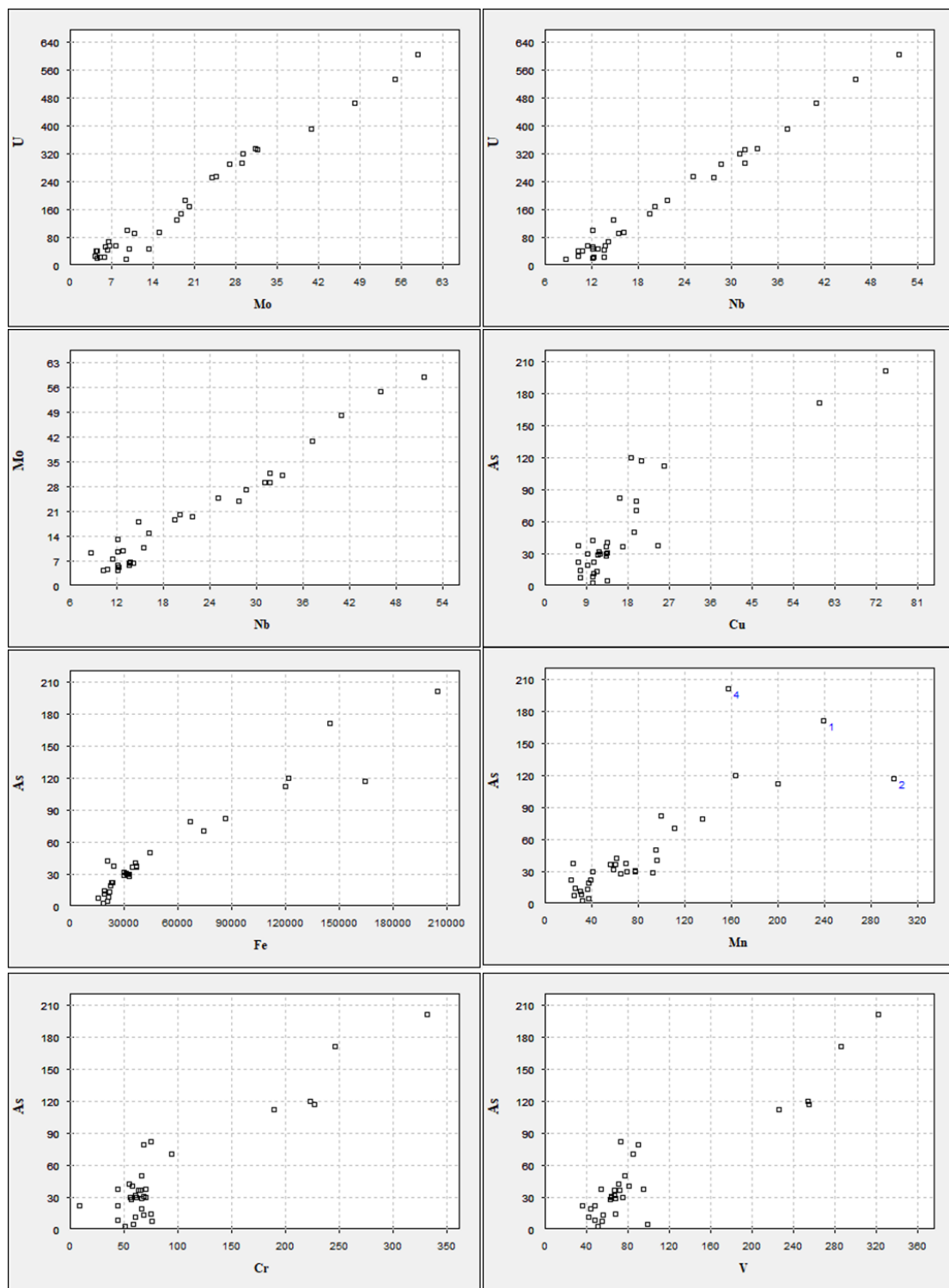


Figura 5.19 - Gráficos de dispersão das correlações U/Mo, U/Nb, Mo/Nb, As/Cu, As/Fe, As/Mn, As/Cr e As/V

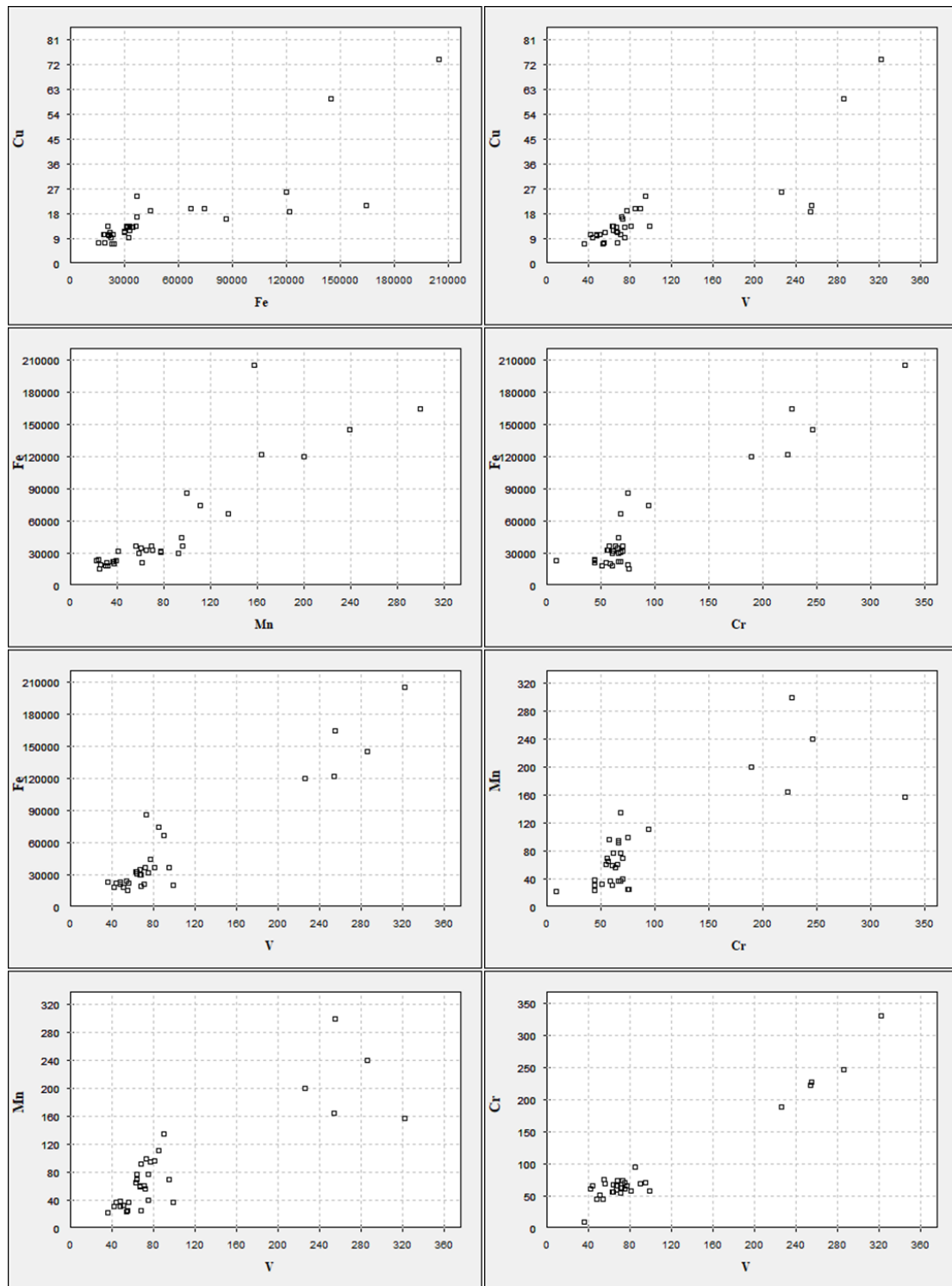


Figura 5.20 - Gráficos de dispersão das correlações Cu/Fe, Cu/V, Fe/Mn, Fe, Cr, Fe/V, Mn/Cr, Mn/V e Cr/V

As correlações formadas na tabela 5.1 podem ser observadas graficamente através das figuras 5.19 e 5.20 que representam os gráficos de dispersão entre os diferentes elementos. Com a análise dos gráficos é possível verificar a ocorrência de falsas correlações devido à existência de *outliers* para as associações entre o As/Cu, As/Mn, As/Fe, Cu/Fe, Cu/V, Mn/V, Mn/Cr, Fe/V, Cr/Fe, Fe/Mn e Cu/V. Neste caso de estudo a existência de outliers deve-se aos resultados obtidos para a amostra 218 que são bastantes diferentes em termos de concentrações de metais comparativamente com as demais amostras. Nesta amostra as concentrações de As, Cr e V são substancialmente superiores comparativamente com as outras amostras, o que se refletirá na sua disponibilidade e relação com os restantes metais da matriz do solo.

Resumidamente é possível formar 2 grupos principais de associações entre elementos. O grupo 1 formado pelo U, Mo e Nb em que existe uma correlação muito boa, o que vai de encontro com os perfis de extração anteriormente apresentados. O grupo 2 é formado pelo As, Cr, V, Cu, Fe e Mn, existindo uma boa correlação, contudo influenciada pelos resultados obtidos para a amostra 218, em que as altas concentrações destes elementos influenciam a sua disponibilidade no meio.

A fim de perceber o comportamento dos restantes elementos (Zr, Pb, Zn, Ca e Ba) e de confirmar as demais correlações, realizar-se-á uma Análise em Componentes Principais, apresentada no subcapítulo seguinte.

5.3. Análise Multivariada

De modo a comprovar as correlações estabelecidas no subcapítulo anterior e perceber de que forma os elementos estão relacionados entre si foi realizada uma análise de componentes principais atendendo aos 14 elementos. Posteriormente foram realizadas outras 4 ACP's para perceber a correlação existente entre os elementos nas diferentes frações da extração sequencial.

Tabela 5.2 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada

	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação Cumulativa
1	6.69	47.75	47.75
2	4.33	30.93	78.68
3	0.87	6.25	84.93
4	0.62	4.46	89.39
5	0.57	4.09	93.49
6	0.36	2.60	96.08
7	0.28	2.00	98.08

Para a análise de ACP deve ser aplicado o critério de percentagem de explicação das componentes principais, em que os valores próprios devem ser superiores a 1 e a % de explicação cumulativa superior a 70%. Assim sendo serão necessários apenas 2 eixos fatoriais para explicar a dependência entre os elementos (tabela 5.2). A circunferência resultante da ACP representa valores de máxima correlação [-1,1] ou seja, os valores que se encontram mais ao centro apresentam pouca ou nenhuma correlação.

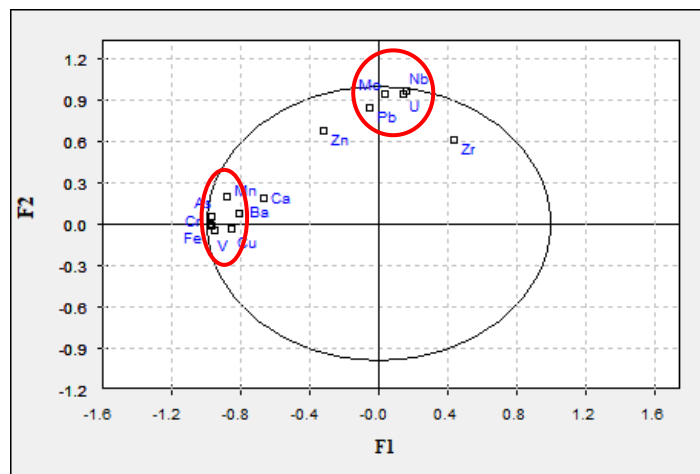


Figura 5.21 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2 para as amostras sujeitas a extração

A ACP realizada (figura 5.21) evidencia as correlações anteriormente mostradas pela análise bivariada para além disso mostra que é possível associar o Ba ao grupo 2 uma vez que este apresenta uma boa correlação com os demais elementos deste grupo. O Pb também está correlacionado com o U-Mo-Nb e, assim sendo também pode ser pertencente do grupo 1. A correlação do chumbo com os demais elementos poderá ser explicada como sendo uma anomalia natural uma vez que o Pb é produto do decaimento do U.

Tabela 5.3 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos trocáveis (F1)

	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação Cumulativa
1	9.76	69.69	69.69
2	2.85	20.38	90.06
3	0.93	6.66	96.72
4	0.28	2.02	98.74
5	0.11	0.78	99.52
6	0.06	0.43	99.95
7	0.01	0.05	100.00

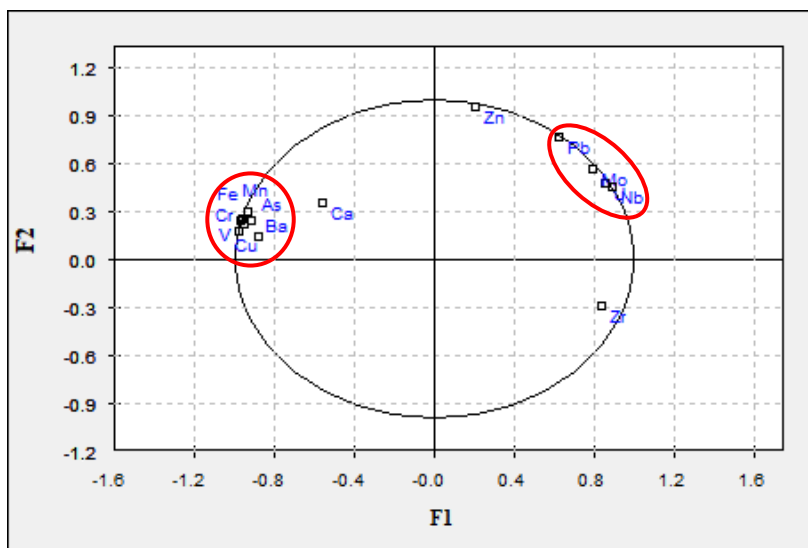


Figura 5.22 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração dos trocáveis (F1)

Os dados da tabela 5.3 dão indicações que são necessários apenas dois eixos para explicar a dependência existente entre os elementos. A ACP representada pela figura 5.22 comprova as correlações obtidas na análise anterior. Assim sendo para a fração dos trocáveis existe forte correlação entre o U-Mo-Nb-Pb e As-Cr-V-Fe-Cu-Mn-Ba. Verifica-se ainda que o Zn e o Zr não são correlacionáveis, estando sempre abaixo da *baseline*.

Tabela 5.4 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos carbonatos (F2)

	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação Cumulativa
1	8.92	63.71	63.71
2	3.88	27.74	91.45
3	0.77	5.53	96.98
4	0.26	1.88	98.86
5	0.09	0.67	99.53
6	0.05	0.34	99.87
7	0.02	0.13	100.00

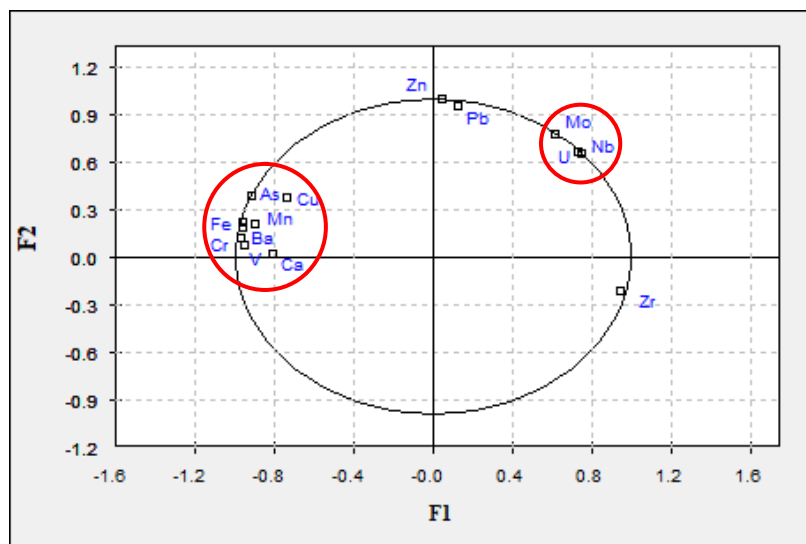


Figura 5.23 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração dos carbonatos (F2)

Para a ACP realizada para a fração dos elementos ligados a carbonatos (figura 5.23) verifica-se que existe forte correlação entre o U-Mo-Nb e boa correlação entre o As-Cr-V-Fe-Cu-Mn-Ba-Ca, o que indica que para fase da extração sequencial os elementos poderão ter comportamentos similares. Nesta análise verifica-se ainda que o Pb deixa de estar correlacionado com o U, Mo e Nb.

Tabela 5.5 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração dos óxidos de Fe-Mn (F3)

	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação Cumulativa
1	7.63	54.51	54.51
2	2.73	19.47	73.99
3	1.88	13.45	87.44
4	1.08	7.72	95.16
5	0.56	4.01	99.17
6	0.09	0.66	99.83
7	0.02	0.17	100.00

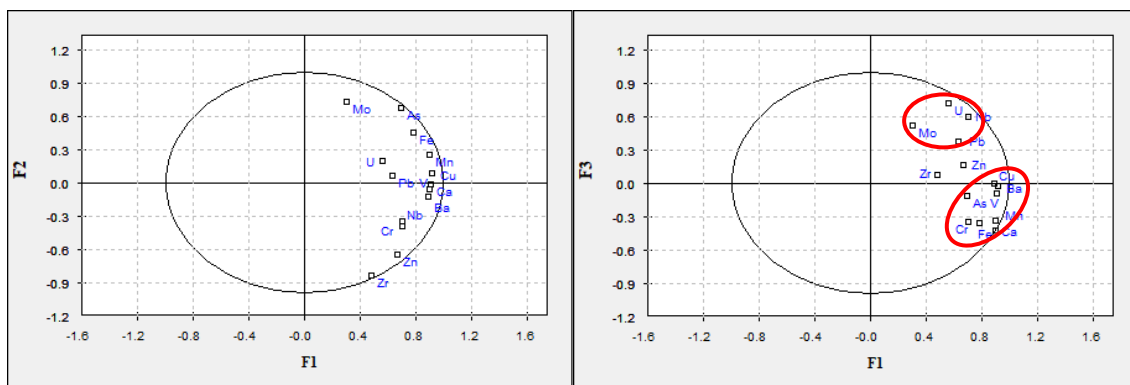


Figura 5.25 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP segundo os eixos F1 e F2, para a fração dos óxidos (F3)

Figura 5.24 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F3, para a fração dos óxidos (F3)

Atendendo à relação entre o eixo fatorial F1 e F2 não é possível explicar a dependência dos elementos entre eles, nem estabelecer correlações (figura 5.24) o que é explicado pelo facto de ser na fração dos óxidos que a maioria destes metais e semi-metais são extraídos. No entanto na projeção da figura 5.25 verifica-se a correlação entre o U-Mo-Nb-Pb e As-Cr-V-Fe-Cu-Mn-Ba-Ca.

Tabela 5.6 - Informação sobre os eixos fatoriais resultantes da ACP com 7 CP, valores próprios, percentagem explicação e percentagem acumulada para a fração da matéria orgânica+resíduo (F4)

	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação Cumulativa
1	8.78	62.73	62.73
2	2.01	14.33	77.06
3	1.19	8.46	85.52
4	1.16	8.26	93.79
5	0.49	3.52	97.31
6	0.29	2.04	99.36
7	0.09	0.64	100.00

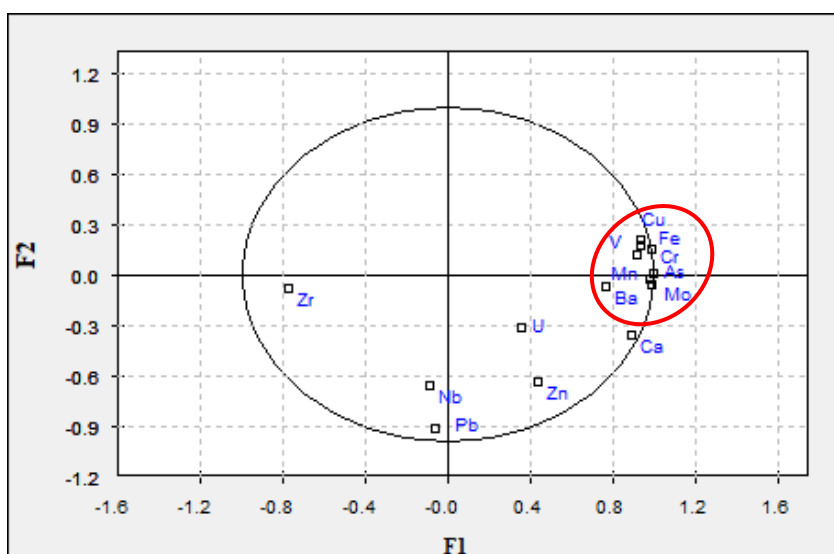


Figura 5.26 - Projeção das variáveis no 1º plano fatorial da ACP com marcação dos grupos de variáveis que se relacionam com os eixos F1 e F2, para a fração da matéria orgânica + resíduo (F4)

Na figura 5.26, representativa da ACP para a fração da matéria orgânica + resíduo verificamos que apenas a correlação entre o As-Cr-V-Fe-Cu-Mn-Ba se mantém, enquanto que os restantes elementos como o U, Mo, Nb, Pb, Ca, Zn e Zr não apresentam relação de dependência entre eles.

Após a análise das 5 análises de componentes principais é possível formar grupos de elementos que se associam entre si. O grupo 1, constituído pelo U-Nb-Mo-Pb que apresenta correlação muito boa e o grupo 2 que apresenta uma boa correlação entre o As-Cr-V-Fe-Cu-Mn-Ba. Os restantes elementos (Zn, Zr Ca) não possuem correlação significativa com nenhuma das outras variáveis.

5.4. Avaliação do Fator de Mobilidade (FM)

O fator de mobilidade permite calcular valores relativos de mobilidade dos elementos atendendo aos resultados obtidos pelo processo de extração sequencial.

Como já foi referido o cálculo de FM deve estar adaptado a cada caso de estudo, assim sendo, uma vez que a maioria dos elementos foram extraídos em F3, a equação a adotar é a descrita em (2), tendo-se obtido os resultados representados na tabela 5.7. Como termo comparação foram efetuados os cálculos de FM atendendo à fração dos trocáveis. Para este cálculo adotou-se a equação (3), obtendo-se os resultados apresentados na tabela 5.8.

$$(2) FM = \left[\frac{F1 + F2 + F3}{\sum F1 + F2 + F3 + F4} \right] \times 100$$

$$(3) FM = \left[\frac{F1}{\sum F1 + F2 + F3 + F4} \right] \times 100$$

Tabela 5.7 - Resultados do Fator de Mobilidade (%) para cada elemento atendendo à fração dos óxidos

Referência da Amostra	U	Mo	Zr	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	V	Nb	Ca	Ba
27-1	96.44	95.13	73.17	73.54	78.78	73.21	79.73	85.89	80.60	75.72	76.08	88.95	62.11	67.82
27-7	95.75	95.43	82.63	82.31	82.12	75.92	74.68	78.31	78.81	74.63	78.18	89.49	89.92	88.98
48-1	92.51	90.89	75.64	76.96	71.51	74.28	78.79	71.80	81.52	74.46	73.38	84.23	70.94	61.88
48-7	96.16	91.76	75.99	81.22	88.53	73.80	74.97	78.06	84.90	81.90	79.61	85.06	81.22	77.50
103-1	90.92	90.30	74.99	74.68	77.25	74.90	77.10	75.94	79.95	76.09	76.77	83.74	84.78	68.38
103-7	96.30	91.62	77.25	81.05	93.12	73.00	72.40	80.33	81.82	73.84	64.33	84.47	77.59	72.88
218-1	83.90	76.21	72.88	74.70	60.70	64.73	54.21	61.88	78.10	59.28	64.20	76.56	60.56	63.66
218-7	88.85	82.43	77.93	82.18	78.72	74.82	80.02	78.50	82.65	87.15	88.51	80.03	84.47	70.77
Média (n=8)	92.60	89.22	76.31	78.33	78.84	73.08	73.99	76.34	81.04	75.38	75.13	84.07	76.45	71.48

Tabela 5.8 - Resultados do Fator de Mobilidade (%) para cada elemento atendendo à fração dos trocáveis

Referência da Amostra	U	Mo	Zr	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	V	Nb	Ca	Ba
27-1	47.05	45.32	30.72	27.62	20.16	30.52	26.66	24.55	30.21	25.59	27.50	41.79	33.39	27.18
27-7	48.11	48.20	31.42	29.36	33.61	24.08	25.35	27.09	27.25	18.50	25.34	39.66	53.68	24.14
48-1	44.25	44.08	30.44	33.79	28.09	26.86	30.41	27.72	34.96	22.38	26.50	36.57	29.12	27.50
48-7	49.50	46.66	30.50	35.44	37.63	26.99	27.70	30.97	44.45	26.80	28.51	38.71	35.49	38.48
103-1	43.39	40.63	24.85	26.00	22.94	22.27	17.86	22.64	21.47	24.70	21.50	33.68	32.73	16.30
103-7	49.87	45.71	32.58	31.58	45.75	25.45	24.13	31.45	34.28	25.24	23.06	37.97	19.83	22.55
218-1	44.96	32.40	27.32	28.85	33.47	28.15	36.91	26.96	33.27	30.24	31.80	28.50	29.69	27.29
218-7	35.29	33.26	25.60	23.32	29.15	27.66	32.22	29.76	34.79	32.51	35.39	30.46	49.10	26.37
Média (n=8)	45.30	42.03	29.18	29.50	31.35	26.50	27.65	27.64	32.59	25.75	27.45	35.92	35.38	26.23

A partir dos dados das tabelas acima foi possível mostrar graficamente de que forma o fator de mobilidade varia de elemento para elemento, em cada uma das amostras, e ainda demonstrar como a mobilidade é influenciada pela fração em que os elementos são extraídos.

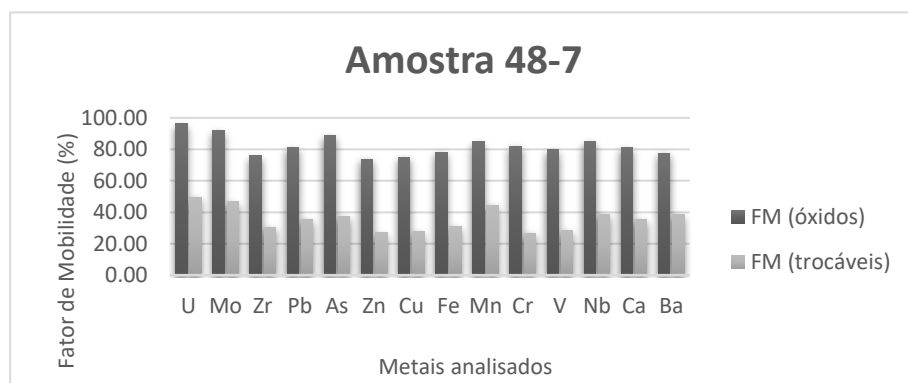
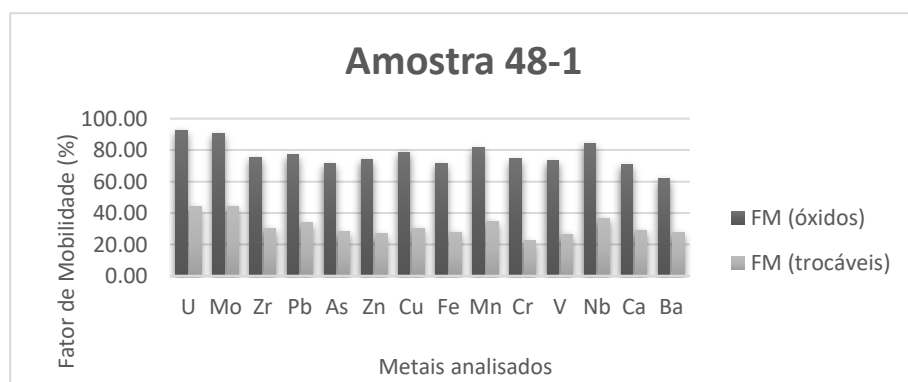
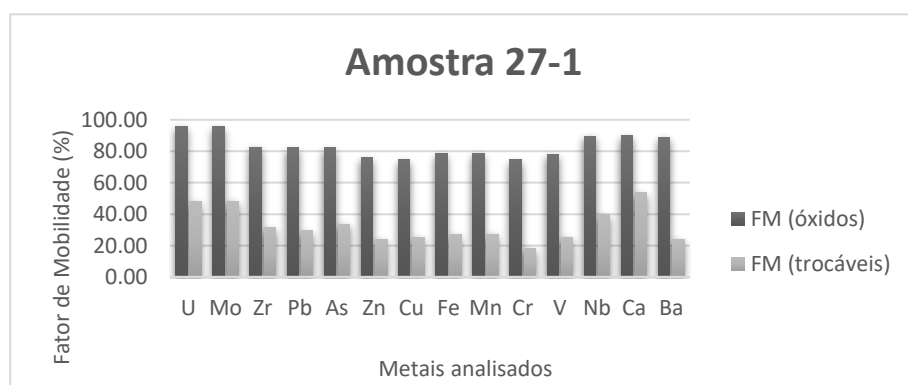
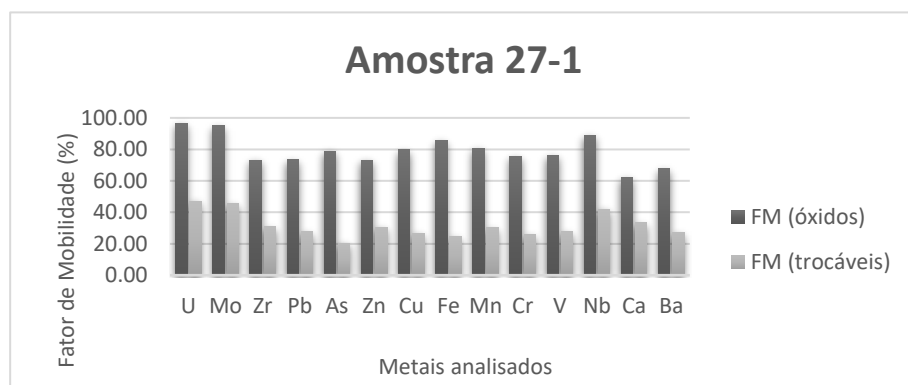


Figura 5.27 - Representação gráfica dos fatores de mobilidade atendendo à fração dos trocáveis e dos óxidos para as amostras Am27-1, Am27-7, Am48-1 e Am48-7

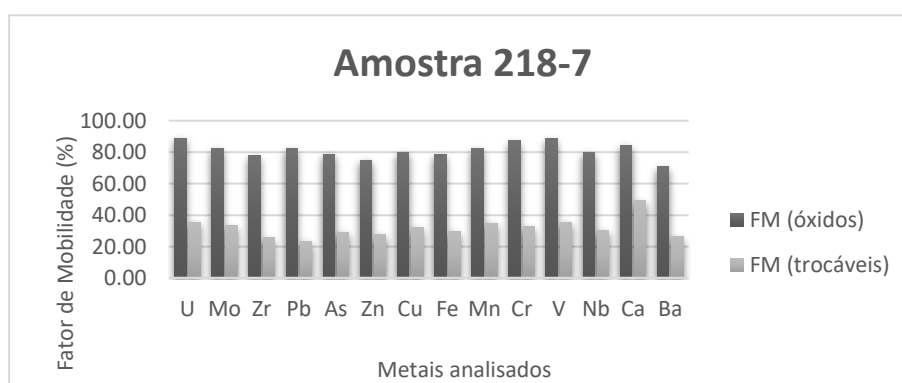
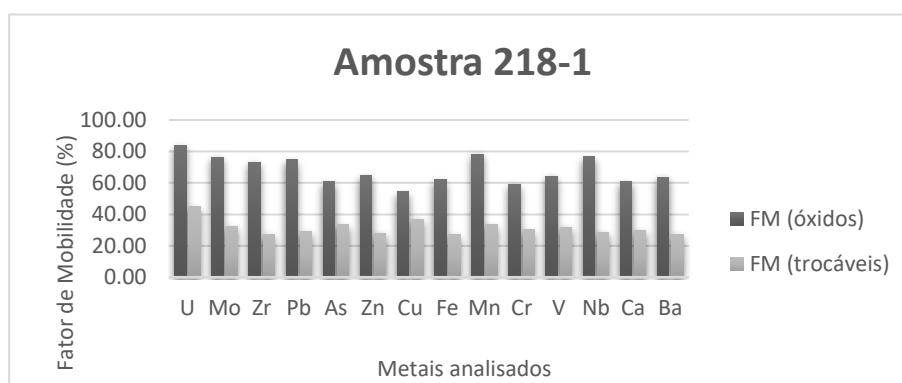
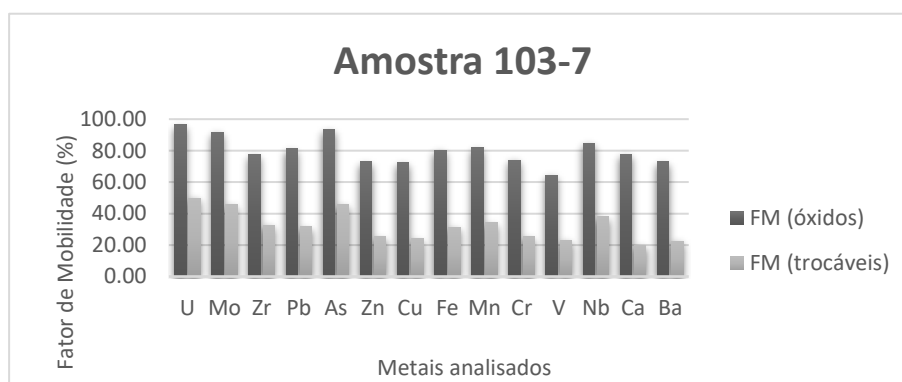
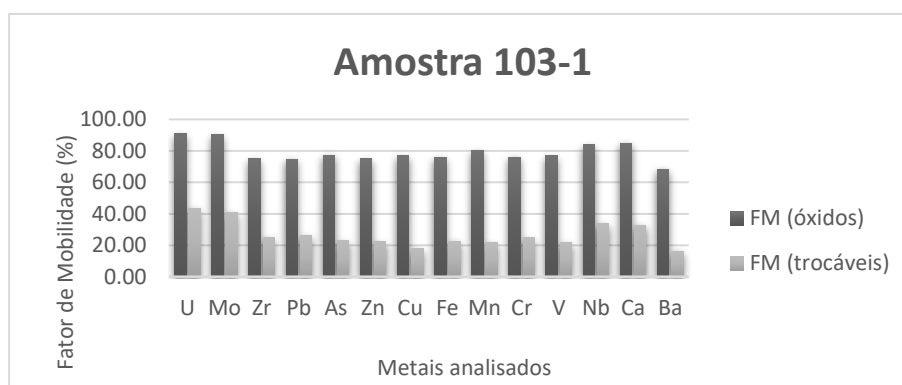


Figura 5.28 - Representação gráfica dos fatores de mobilidade atendendo à fração dos trocáveis e dos óxidos para as amostras Am103-1, Am103-7, Am218-1 e Am218-7

Com a análise dos gráficos, das figuras 5.27 e 5.28, representativos do fator de mobilidade é possível ordenar os elementos de forma crescente quanto à sua mobilidade, para todas as amostras como mostram as tabelas 5.9. Verifica-se ainda que o fator de mobilidade calculado em função dos óxidos é muito superior ao do calculado para os elementos trocáveis, o que faz sentido uma vez que a maioria dos elementos analisados são extraíveis na fração 3 do processo de extração sequencial.

Tabela 5.9 - Elementos ordenados crescentemente segundo o seu fator de mobilidade atendendo à fração dos óxidos

Referência da Amostra	Elementos
Am27-1	Ca< Ba< Zr< Zn< Pb< Cr< V< As< Cu< Mn< Fe< Nb< Mo< U
Am27-7	Cr< Cu< Zn< V< Fe< Mn< As< Pb< Zr< Ba< Nb< Ca< Mo< U
Am48-1	Ba< Ca< As< Fe< V< Zn< Cr< Zr< Pb< Cu <Mn< Nb< Mo< U
Am48-7	Zn< Cu< Zr< Ba< Fe< V< Pb< Ca< Cr< Mn< Nb< As< Mo< U
Am103-1	Ba< Pb< Zn< Zr< Fe< Cr< V< Cu< As< Mn< Nb< Ca< Mo< U
Am103-7	V< Cu< Ba< Zn< Cr< Zr< Ca< Fe< Pb< Mn< Nb< Mo< As< U
Am218-1	Cu< Cr< Ca< As< Fe< Ba< V< Zn< Zr< Pb< Mo< Nb< Mn< U
Am218-7	Ba< Zn< Zr< Fe< As< Cu< Nb< Pb< Mo< Mn< Ca< Cr< V< U

Ao comparar os fatores de mobilidade verifica-se que de forma geral, os elementos com maior FM são o U, Mo e Nb (a vermelho), que uma vez mais apresentam um perfil semelhante e neste caso em concreto para os valores de mobilidade. A azul estão destacados o As, Cr e V, elementos que comparativamente com o U, Mo e Nb têm mobilidade mais reduzida. Contudo para a amostra 218 verifica-se um aumento significativo de FM, o que vai de encontro com os resultados obtidos anteriormente, em que tudo indicia que o As, Cr e V são mais móveis e disponíveis para maiores concentrações (caso da amostra 218). Em termos gerais, o fator de mobilidade para frações granulométricas mais finas é maior do que para frações mais grosseiras.

5.5. Especiação Iônica

Um dos principais objetivos deste trabalho é perceber a forma como os elementos ocorrem na Natureza e como estes se comportam perante as condições do meio. Após a análise dos resultados da extração sequencial e da mobilidade dos metais é possível deduzir sob que forma é que os elementos ocorrem na Natureza. Para tal foi necessário cruzar os dados obtidos com as informações da tabela periódica dos elementos e seus iões (Railsback, 2003) (Anexo 2). Mediante esta análise é possível prever as possíveis formas que os elementos assumem no meio e, aplicando o diagrama proposto por Rose et al. (1979) obtêm-se os seguintes resultados (figura 5.28) para este caso de estudo.

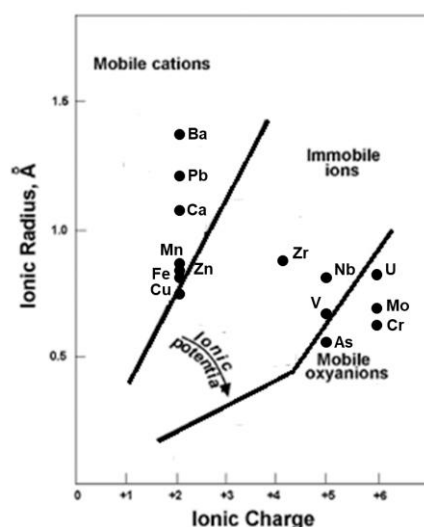


Figura 5.29 - Mobilidade dos elementos em meio superficial em função do seu potencial iónico adaptado ao caso de estudo

Os resultados obtidos sugerem que os elementos, U, Mo, Nb, As, Cr e V ocorrem sob a forma +6, +6, +5, +5, +6 e +5 respetivamente, ou seja sob condições oxidantes em que estes elementos tendem a (re)precipitar após terem sido lixiviados e transportados sob a forma coloidal, adsorvidos na superfície das partículas ou como minerais secundários. Esta situação leva a crer que estes elementos tenham sofrido efeitos de adsorção/precipitação e que por isso não pertençam à matriz primária destes solos. O Zr ocorre, muito provavelmente, sob a forma +4, que em termos gerais não apresenta grande mobilidade na Natureza. Os restantes elementos (Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Ba, Ca) ocorrem sob a forma +2, que é o seu estado de oxidação mais usual na Natureza.

5.6. Análise SEM

Neste subcapítulo são apresentados resultados obtidos no SEM de carácter incipiente e exploratório, mas que se considerou oportuno apresentar em virtude das conclusões alcançadas, ainda que as mesmas sejam de carácter indicativo. Estas análises foram realizadas com o objetivo de se averiguar, mais detalhadamente, o modo como os metais de maior mobilidade poderão estar a ocorrer. As análises foram, assim, conduzidas, de modo a verificar (1) se estes elementos ocorrem preferencialmente na matriz fina ou granular e (2) se se dispõem preferencialmente nos materiais líticos primários ou em materiais que se espera que estejam mais relacionados com fases geoquímicas secundárias.

Nesta fase exploratória, de todas as amostras optou-se por analisar a amostra 27-1 uma vez que é nesta que ocorrem maiores concentrações de urânio e de outros elementos significativos.

Primeiramente foi necessário preparar as amostras de forma a «limpar» (lixiviar) os grãos dos seus respetivos *coatings*. Para esta remoção usaram-se dois tipos diferentes de reagentes, água oxigenada (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl). Para cada amostra, observaram-se os grãos (com e sem *coatings*) e respetivos materiais lixiviados resultantes da limpeza das amostras (resíduos).

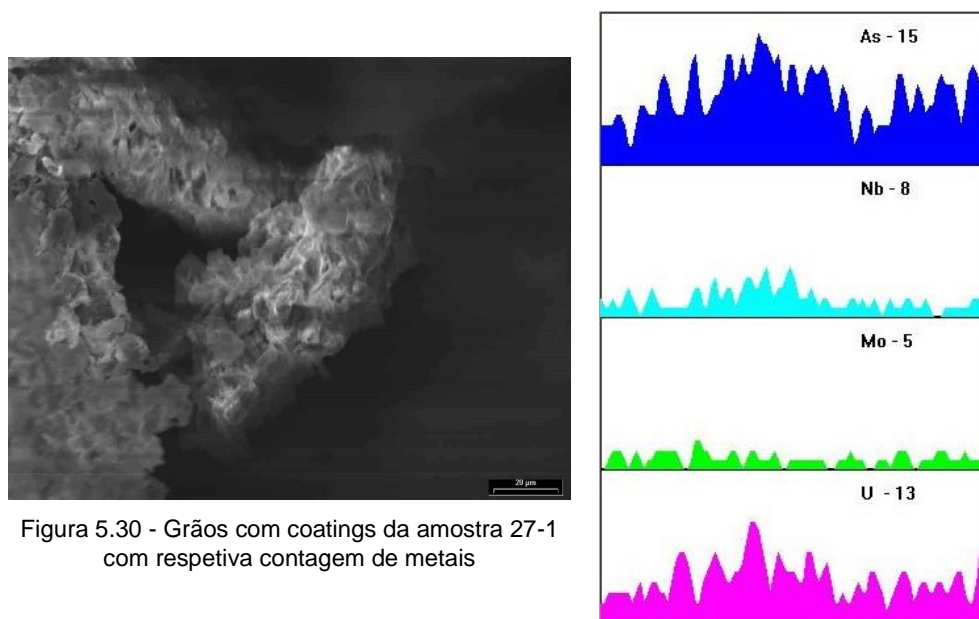


Figura 5.30 - Grãos com coatings da amostra 27-1 com respetiva contagem de metais

Na figura 5.30 está representado parte de um grão com *coatings* e a respetiva contagem de metais que revela valores significativos para o As, Nb, Mo e U. Seguidamente foram realizadas análises para os grãos «limpos» e os respetivos resíduos da lixiviação a que foram sujeitos.

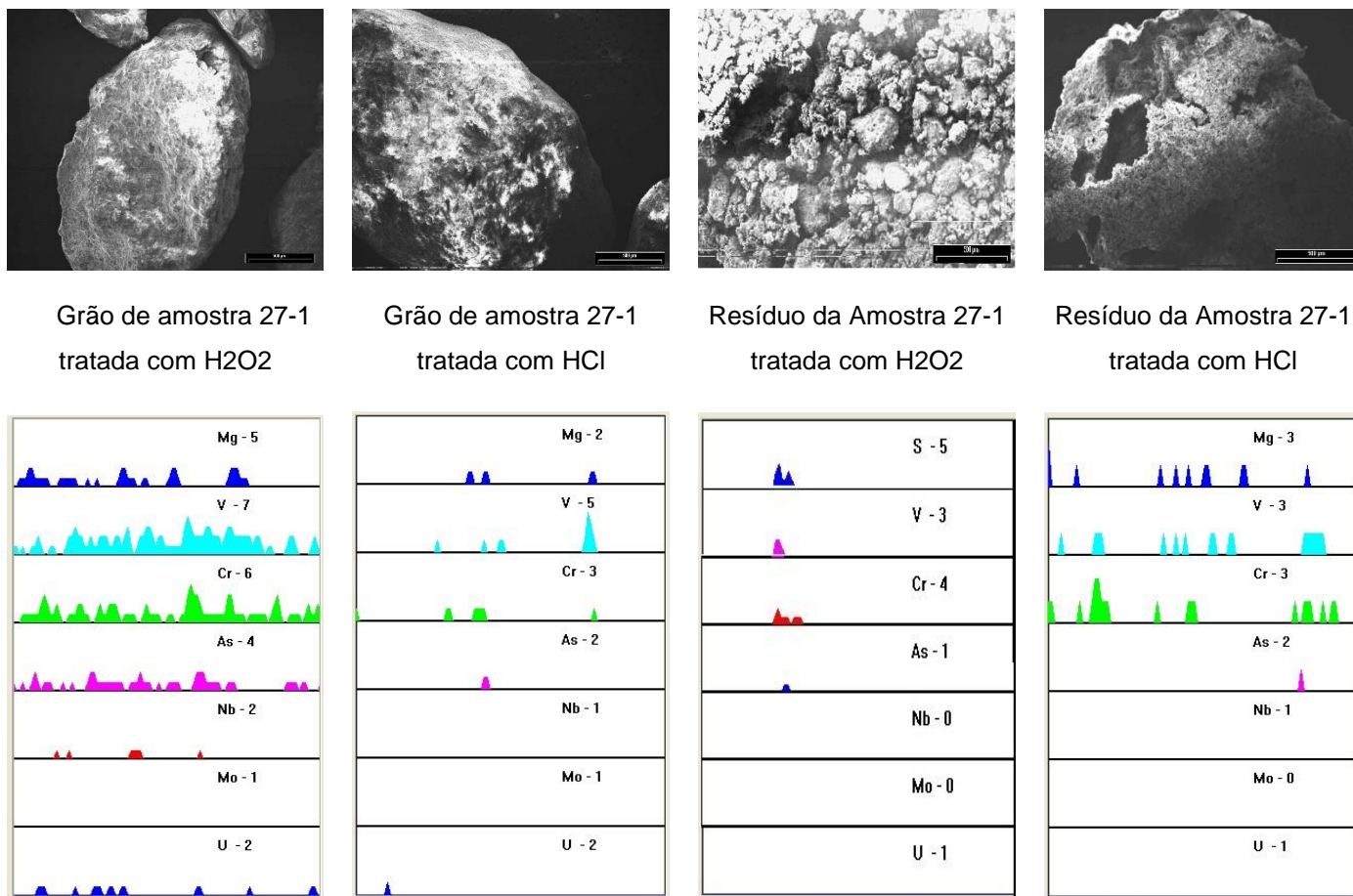


Figura 5.31 - Contagem de metais a partir de análise SEM de grãos e respectivos *coatings* para a amostra 27, fração grosseira

A análise dos resultados representados na figura 5.31 permitem perceber a forma de ocorrência dos metais na matriz do solo, ou seja, perceber se estes estão associados à rede cristalina do grão ou ao *coating* das partículas. Para os elementos destacados verifica-se que o ácido clorídrico teve um poder lixiviante muito superior ao da água oxigenada e que tanto para a amostra tratada com H₂O₂ como para a tratada com HCl as concentrações dos elementos são muito reduzidas.

Comparando os resultados obtidos da amostra 27-1 original com as amostras tratadas verifica-se que há uma redução significativa das concentrações dos metais As, Nb, Mo e U e alguma redução também em V e Cr. Estes resultados evidenciam a facilidade de lixiviação destes metais os quais, muito provavelmente, terão sido remobilizados para a fração líquida, entretanto eliminada, uma vez que os mesmos não voltam a ser encontrados seja nos grãos limpos, seja na matriz de resíduos sólidos. Este resultado permite afirmar que nos grãos de amostra analisados, muito provavelmente estes metais encontram-se adsorvidos à superfície dos grãos. Esta afirmação é ainda corroborada pelo facto de, em termos composicionais, os materiais analisados serem compostos maioritariamente por aluminossilicatos (minerais de argilas e micas).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente dissertação foram escolhidas 4 amostras de solo/sedimento, com a correspondente fração fina (7) e grosseira (1), provenientes da envolvente de um jazigo de urânio, em Nisa com a finalidade de averiguar a especiação e mobilidade de 14 elementos: U, Mo, Zr, Pb, As, Cu, Fe, Mn, Cr, V, Nb, Ca e Ba. Para obter as informações pretendidas utilizou-se o método de extração sequencial. Este método permite avaliar a especiação, mobilidade e geodisponibilidade dos elementos na Natureza através de sucessivas extrações.

Para a compreensão do comportamento dos metais no solo existem diferentes métodos de extração sequencial que podem ser utilizados e por isso compete ao investigador determinar qual o procedimento mais adequado ou até mesmo adaptá-lo ao seu caso de estudo, tendo sempre em consideração fatores como o tipo de solo, o nível de contaminação, métodos de comparação de resultados e as limitações associadas ao método de extração sequencial escolhido. Para que a determinação das concentrações dos metais do solo e análise do seu potencial de especiação sejam o mais rigorosas possível, o investigador não deve basear-se apenas nos resultados obtidos por extração sequencial, devendo usar técnicas analíticas que complementem o estudo dos elementos presentes na amostra. Neste caso de estudo em concreto foram feitas algumas adaptações ao método convencional sugerido por Tessier et al. (1979). O centrífugador foi substituído por um agitador para evitar ao máximo a alteração da amostra e foram realizadas 4 extrações: elementos trocáveis (F1), carbonatos (F2), óxidos de Fe-Mn (F3) e matéria orgânica + resíduo (F4).

Para que a análise dos resultados seja o mais verídica possível devemos estar conscientes das limitações do método de extração sequencial e compreender que este processo não pode ser encarado como um exemplo do que aconteceria na Natureza, pois as amostras são sujeitas a diferentes tipos de químicos e centrifugação o que no meio natural não aconteceria. Na Natureza a libertação dos metais pode ser um processo moroso ou até pode nunca vir a acontecer. No entanto durante a extração sequencial as amostras estão expostas a condições extremas para que a libertação mineral aconteça no menor tempo possível.

Com as medições efetuadas no XRF adquiriram-se dados relativos às concentrações de cada fração do processo de extração sequencial. Os resultados obtidos, após análise estatística univariada, revelaram o tipo de comportamento tendencial que os metais têm em condições de lixiviação, indicando sob que forma aparecem associados os elementos.

No caso do U-Mo-Nb é possível definir um perfil 1 de extração, típico para todas as amostras. As concentrações destes elementos diminuíram ligeiramente na fração dos trocáveis e dos carbonatos, seguindo-se uma diminuição mais abrupta para a fração dos óxidos de Fe-Mn. Depois desta situação foi possível verificar-se um pequeno decréscimo de concentração para F4 (matéria orgânica + resíduo). Este comportamento evidencia, que para este caso de estudo, o

U-Mo-Nb estão sobretudo ligados a óxidos e que podem ter, portanto uma elevada disponibilidade no meio, o que se coaduna com o contexto geoquímico da área de estudo.

No perfil 2 de extração é possível agrupar o As, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Zr e Pb uma vez que estes elementos apresentam um comportamento similar quando sujeitos a extração. A variação das concentrações destes elementos ao longo de todo o processo é muito pequena, o que sugere que estes não apresentam grande disponibilidade no meio. Esta situação pode dever-se ao facto de os elementos não exibirem concentrações suficientemente altas para que estejam disponíveis ou então porque estão presos à fase cristalina dos minerais. Na amostra 218, verifica-se uma exceção para os elementos As-Cr-V, em que os valores de concentração são muito superiores aos que se encontram nas demais amostras. Para a amostra 218 verifica-se um perfil de extração diferente em que estes elementos têm tendência a ser extraídos em maiores quantidades na fração dos óxidos. Isto sugere que o As-Cr-V passam a estar disponíveis a partir de uma determinada concentração e que abaixo desta a sua disponibilidade é muito mais reduzida, demarcando uma *baseline* entre o que se encontra na fase cristalina e o que está disponível, numa outra forma (adsorvida, coatings ou aglomerados).

O Ca apresenta um comportamento singular para todas as amostras e como tal é o único elemento integrante do perfil 3 de extração. Para este elemento verifica-se uma contínua diminuição de concentrações ao longo de toda a extração sequencial, ou seja, o cálcio encontra-se associado às diferentes frações, demonstrando a sua grande disponibilidade no meio, o que faz sentido uma vez que se trata de um elemento que se espera ser de alta mobilidade e facilmente transitável para fases biológicas recetoras. O Zn e o Ba têm um comportamento irregular de amostra para amostra o que impossibilita a padronização do seu perfil de extração sequencial.

A fim de perceber de que forma estão associados os elementos dos diferentes perfis, foi realizada uma análise estatística bivariada para averiguar possíveis correlações entre os metais. Atendendo aos resultados alcançados verificou-se uma excelente correlação entre U/Mo, U/Nb, Mo/Nb e uma boa correlação entre o As/Cu, As/Fe, As/Mn, As/Cr, As/V, Cu/Fe, Cu/V, Fe/Mn, Fe/Cr, Fe/V, Mn/Cr, Mn/V e o Cr/V, que anteriormente já tinha apresentado similaridades no seu comportamento durante a extração sequencial. A partir da análise bivariada verificou-se ainda uma boa correlação entre o U/Pb que pode ser justificada pelo facto do chumbo ser um produto do decaimento do urânio. Assim sendo é aceitável considerar-se a ocorrência do chumbo nestas amostras como uma anomalia natural.

A partir das concentrações medidas por XRF foi possível calcular o fator de mobilidade dos elementos em função da fração dos óxidos uma vez que foi nesta fração que os elementos evidenciaram maior associação. Os resultados obtidos mostram que o U é o elemento com maior fator de mobilidade, qualquer que seja a amostra, o que vai de encontro com o facto deste

elemento apresentar grande disponibilidade e facilidade em ser extraído durante o processo de extração sequencial. Em média, os elementos com fator de mobilidade mais baixo são o Ba e Zn. Verifica-se ainda que de forma geral a mobilidade dos elementos é maior para frações granulométricas mais finas.

Ao cruzar os dados da análise estatística com o fator de mobilidade dos elementos e a informação disponível na tabela periódica dos elementos e seus íons para geocientistas (Railsback, 2003) foi possível propor uma possível especiação iônica para os diferentes elementos. Para este caso de estudo sugere-se a seguinte especiação iônica dos elementos: U^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , As^{5+} , Cr^{6+} , V^{5+} ou seja, as formas oxidáveis características destes elementos sob as quais tendem a (re) precipitar sob a forma de minerais secundários, com possíveis processos de adsorção/ precipitação associados facilitados para superfícies de frações mais grosseiras, as quais incorporam, geralmente, os elementos geoquímicos da matriz lítica local. Os restantes elementos ocorrem sob a sua forma oxidável, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} e Ba^{2+} . O Zr, possivelmente ocorre sob a forma Zr^{4+} considerada imóvel o que pode explicar o facto das suas concentrações não serem variáveis ao longo da extração sequencial.

De forma a perceber melhor como é que os metais ocorrem no meio, decidiu-se fazer análise SEM pontual à amostra 27 (fração grosseira). A amostra foi tratada com H_2O_2 e com HCl, tendo-se obtido 2 amostras diferentes para análise com os seus respetivos resíduos. O SEM evidenciou o U, Mo, Nb, As, Cr e V não ocorrem nem no grão nem no resíduo da amostra lavada com HCl e H_2O_2 , o que leva a crer que estes elementos sofreram processos de adsorção/precipitação, fazendo parte de fases minerais secundárias.

Relativamente às amostras analisadas durante este trabalho, sugere-se a subsequente realização da caracterização mineralógica detalhada das frações fina e grosseira. Neste contexto, demais análises SEM, análises de DRX (para fases finas ou para grãos de apenas uma fase mineral) e/ou ICP tanto para a fase fina como para a grosseira poderão relevar importantes resultados, permitindo uma averiguação sobre o modo como os metais estão relacionados com a matriz lítica e em que estado e forma estes ocorrem.

Considera-se igualmente importante que, na sequência deste trabalho, sejam realizadas análises de especiação e de disponibilidade de metais em materiais de outras províncias metalogenéticas a fim de comprovar a influência que a geologia local e o meio ambiente têm no comportamento dos elementos.

O enquadramento geológico, composição mineralógica e textura dos materiais assim como as condições do meio ambiente influenciam a forma como os elementos se comportam em termos de mobilidade, especiação e disponibilidade. Estes fatores dependem das características inerentes a cada província metalogenética e respetivos enquadramentos geoquímicos e

mineralógicos regionais e locais. Na prática esta situação deve ser tida em conta na avaliação de situações de risco, uma vez que a fração de um certo elemento efetivamente mobilizável ou remobilizável e, portanto, disponível e potencialmente transportável para outros comportamentos ambientais (nomeadamente os de natureza biológica) dificilmente corresponderá à concentração química total medida desse mesmo elemento. Maiores concentrações químicas de um certo metal poderão não significar a existência de um risco direto segundo tais concentrações, não obstante seja óbvio que para maiores concentrações o grau de mobilidade e a disponibilidade desse elemento no meio ambiente aumentarão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahnstrom, Z.S.; Parker, D.R., 1999, Development and assessment of a sequential extraction procedure for Fractionation of soil cadmium. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 63, p. 1650-1658.

Alloway, B.J, 1990, The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. New York. John Wiley, p. 29-39.

Alves de Campos A.,2002. Impactes Radiológicos Associados a Depósitos Minerais de Urânio: O caso do jazigo de Nisa (Nisa- Portugal Central). Tese de Mestrado (UC - Faculdade de Ciências e Tecnologia).

Argast, Anne and Tennis, Clarence F., III, 2004, A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, Journal of Geoscience Education 52, no. 3, p. 213-217.

Arunachalam, J.; Emons, H. Krasnodebska, B.; Mohl, C., 1996, Sequential extraction studies of homogenized forest soil samples. The Science of Total Environment, Amsterdam, v. 181, p. 147-159.

Beane, Rachel, 2004, Using the Scanning Electron Microscope for Discovery Based Learning in Undergraduate Courses, Journal of Geoscience Education, vol 52 #3, p. 250-253

Beckhoff B (2006). Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. (Springer, Ed.).

Cavallaro, N.; McBride, M.B, 1980, Activities of Cu and Cd in soil solution as effected by pH. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 44, p. 729-732.

Chui, Q.S.H.; Zucchini, R.R.; Llichting, J., 2001, Qualidade de medições em química analítica, estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Química Nova, São Paulo, v. 24, p. 374-380.

Cuney, M. 2010, Géochronique nº113, pp 14-47

Cunha P, Pais J, Legoinha P., 2009. Evolução geológica de Portugal continental durante o Cenozóico – sedimentação aluvial e marinha numa margem continental passiva (Ibéria ocidental). 6o Simposio Sobre El Margen Ibérico Atlántico.

Ferreira A., 2015. Efeito de *background* local e assinatura geoquímica de anomalias naturais em sedimentos de corrente e solos – aplicação à área envolvente do jazigo de urânio (Nisa, Portugal). Tese de Mestrado (UNL- Faculdade de Ciências e Tecnologia).

Ferreira N, Iglesias M, Noronha F, Pereira E, Ribeiro A, Ribeiro M L., 1987. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico, *Geologia de Los Granitoides y Rocas del Macizo Hesperico*. Universidade de Salamanca, Editorial Rieda.

Jardim, W.F., 1999, Novas tendências analíticas na avaliação de metais em sedimentos. In: Congresso Brasileiro De Geoquímica, 7.; Congresso De Geoquímica Dos Países De Língua Portuguesa, 5., 1999, Porto Seguro. Resumos, p. 29-30.

Julivert M, Fontboté J, Ribeiro A, Conde L., 1974. Memória explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1/1000000. Madrid: Inst. Geol. Min. España.

Langmuir, D., 1978, Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.42, pp 547-569.

Limpo de Faria F, Pinto de Mesquita L., 1962. Jazigos de urânio da região de Nisa -Castelo de Vide (Alto Alentejo). Comunicação Apresentada Ao XXVI Congresso Luso-Espanhol Para O Progresso Das Ciências, 122– 138.

Ma, Y.B.; Uren, N.C., 1998, Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, Amsterdam, v. 84, p. 157-168.

Martins E, Catela M, Alexandre M, Jorge N, Cabaceira S., 2010. Revisão do plano director municipal de Nisa - Caracterização do território municipal.

Moura, M.C.S., Lopes, A.N.C., Moita, G.C., Neto, J.M.M. (2006). Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Química Nova*.

Oliveira, F.C., 2000, Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar, 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Pierzynski, G.M; Sims, J.T.; Vance, G.F., 1994, *Soils and environmental quality*. Boca Raton: Lewis, p. 313.

Plant, J.A.; Simpson, P. R.; Smith, B.; Windley, B. F. 1999, Uranium ore deposits – products of the radioactive Earth in Burns, P. & Finch R. Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Vol. 38, pp 255-319

Portugal M, Ferreira V.,1971. Jazigos uraníferos portugueses, Jazigos de Au-Ag-Sulfuretos do norte de Portugal. Lisboa: Direção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.

Prazeres C M., 2011. Caracterização geoquímica radiométrica e mineralógica de algumas mineralizações de urânio da região de Nisa. Tese de Mestrado (UL- Faculdade de Ciências).

Railsback L.B. 2003. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology*, **31**(9):737-740.

Ribeiro O, Teixeira C, Carvalho H, Peres A, Fernandes A P., 1965. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000 Folha 28-B (Nisa). Lisboa: Serv. Geol. Portugal.

Rodrigues S.M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M.E., Duarte A.C., Römken P.F.A.M. (2010). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. *Chemosphere*. 81: 1549-1559.

Rose, A.W., Hawkes, H.E., and Webb, J.S., 1979, Geochemistry in mineral exploration (2nd edition): Academic Press, New York, p. 657

Ross, S.M., 1994, Retention, transformation and mobility of toxicity metals in soil-plant systems. In: Ross, S.M. (Ed.). Toxic metals in soil-plant systems. Chichester: John Wiley, p. 63-152.

Shuman, L.M., 1982, Separating soil iron and manganese-oxide fractions form microelement analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 46, p. 1099-1102.

Sims, J.T., 1986, Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 50, p. 367-373.

Smith, K.S., 1999a, Geoavailability, in Marshall, C.P., and Fair bridge, R.W., eds., Encyclopedia of geochemistry: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 262–263.

Smith, K.S., 2007. Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. Review a in Engineering Geology, Volume XVII.

Smith, K.S., and Huyck, H.L.O., 1999, An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, *in* Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A, Chapter 2: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 29–70.

Solá A R., 2007. Relações petroquímicas dos Maciços Graníticos do NE Alentejano. Tese de Doutoramento (UC - Faculdade de Ciências e Tecnologia).

Soon, Y.K., Abboud, S., 1990. Trace elements in agricultural soils of North-western Alberta. *Can.J. Soil Sci.* 70, 277-288.

Sposito, G., 1986, Distinguishing adsorption from surface precipitation, *in* Davis, J.A., and Hayes, K.F., eds., Geochemical processes at mineral surfaces, ACS Symposium Series 323: Washington, D.C., American Chemical Society, p.217–228.

Sutherland, R.A.; Tack, F.M.G.; Tolosa, C.A.; Verloo, M.G., 2000, Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 29, p. 1431-1439.

Temminghoff, E.J.M.; Van Der Zee, S.E.A.T.M.; De Haan, F.A.M., 1995 Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. *European Journal Soil Science*, Oxford, v. 46, p. 649-655.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Easton, v. 51, p. 844-851.

Ure, A.M.; Quevauviller, P.H.; Muntau, H.; Griepink, B., 1993, Speciation of heavy metals in soils and sediments. an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, London, v. 51, p. 135-151.

Yuan, G.; Lavkulich, L.M, 1997, Sorption behaviour of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Communications Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 28, p. 571-587.

Anexos

8. ANEXOS

8.1. Anexo 1

Tabela 8.1 - Tabela Descritiva das concentrações médias e RSD(%) para os elementos nas diferentes frações de extração sequencial

		ELEMENTOS																											
		U		Mo		Zr		Pb		As		Zn		Cu		Fe		Mn		Cr		V		Nb		Ca		Ba	
Amostra	Fração de E.S	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)	Média (n=3)	RSD (%)
27-1	Original	570.50	3.55	56.14	4.23	206.80	8.12	49.19	10.69	55.33	4.69	171.82	5.72	15.51	14.25	45481.82	3.87	162.24	8.71	60.50	12.97	82.00	12.73	48.13	3.84	522.17	29.84	273.91	6.30
27-1	F1	605.33	7.45	58.81	3.60	194.72	6.75	47.53	10.79	40.24	28.80	175.55	5.13	13.61	29.31	36505.78	15.28	95.59	29.97	57.88	9.92	81.10	9.04	51.54	4.07	152.18	33.64	199.27	25.98
27-1	F2	533.75	3.36	54.94	3.86	178.47	20.73	53.88	12.77	79.63	8.62	172.87	3.45	19.91	13.98	67048.60	22.64	135.41	27.05	68.73	7.96	89.63	22.00	46.05	1.88	92.13	32.38	279.06	11.65
27-1	F3	101.52	15.19	9.69	17.09	90.56	5.88	25.11	13.47	37.42	18.01	72.61	9.58	7.18	2.38	24161.43	12.29	24.06	2.64	44.63	34.34	53.67	8.75	12.12	1.51	38.78	0.00	18.78	1.37
27-1	F4+Resíduo	45.86	35.61	6.32	31.29	170.04	9.63	45.53	12.66	42.36	29.64	154.08	15.16	10.35	13.15	20985.22	22.87	61.38	40.93	54.91	11.96	70.54	19.38	13.63	19.00	172.67	18.82	235.91	12.45
27-7	Original	504.13	0.42	49.85	1.65	285.73	11.03	38.34	1.30	28.91	4.18	143.25	1.23	9.07	3.60	27200.50	1.43	71.11	7.10	70.20	4.54	71.14	11.85	45.06	0.89	479.89	7.14	94.20	3.38
27-7	F1	463.95	8.22	48.13	10.65	234.19	11.22	32.99	4.55	22.74	17.11	129.74	2.84	10.49	7.82	23454.70	4.75	39.14	13.06	44.40	2.13	48.40	21.62	40.89	5.82	270.07	110.65	137.49	42.82
27-7	F2	390.05	3.60	40.76	3.84	224.15	7.49	34.94	6.88	19.69	10.78	128.26	1.92	9.24	3.86	22549.67	1.11	37.48	25.85	66.05	59.75	44.42	9.72	37.19	1.69	107.77	16.25	174.01	21.98
27-7	F3	69.26	4.98	6.41	3.37	157.50	2.60	24.55	8.79	13.12	9.72	150.96	6.99	11.16	24.08	21796.14	3.67	36.55	24.29	68.65	46.07	56.49	4.28	14.18	5.69	74.55	11.32	195.23	13.73
27-7	F4+Resíduo	41.01	22.88	4.56	24.44	129.44	10.19	19.87	16.50	12.09	13.06	129.74	18.88	10.48	1.96	18784.11	18.29	30.43	0.63	60.87	54.33	41.66	38.93	10.83	17.45	50.70	30.59	62.75	0.00
48-1	Original	348.93	4.23	34.45	1.85	205.41	7.05	26.44	10.82	38.61	19.65	111.38	13.72	17.70	46.90	36608.63	3.84	151.48	27.09	51.84	17.83	74.73	11.51	34.47	5.74	437.33	10.69	269.74	5.23
48-1	F1	331.67	3.69	31.76	2.84	219.77	8.43	28.60	42.95	29.65	19.50	111.72	5.53	13.23	7.38	31834.47	16.88	77.02	13.52	61.50	13.93	74.55	17.50	31.78	2.78	153.26	28.37	135.14	4.97
48-1	F2	318.78	10.98	29.26	15.11	201.23	9.42	23.16	8.19	31.35	13.54	116.64	16.19	13.52	12.71	31342.17	8.87	77.16	8.89	68.24	20.19	64.08	17.81	31.11	12.59	122.35	29.54	147.64	10.40
48-1	F3	42.89	11.10	4.46	3.77	125.03	4.37	13.38	13.97	14.50	18.82	80.61	6.66	7.54	4.64	19288.74	10.14	25.40	1.17	74.90	3.59	67.80	17.19	10.29	4.57	97.76	19.50	21.29	2.98
48-1	F4+Resíduo	56.15	12.43	6.57	14.19	175.86	1.95	19.50	25.05	30.08	7.24	106.98	8.26	9.23	0.60	32392.23	4.95	40.72	0.05	70.19	7.20	74.87	9.89	13.71	11.16	152.97	21.21	187.28	16.09
48-7	Original	330.94	0.90	31.39	2.22	244.33	2.96	30.58	6.00	33.19	1.12	136.03	3.56	12.80	24.06	35217.63	1.37	129.15	2.72	82.17	6.75	86.99	2.61	33.64	1.89	408.07	5.08	126.03	14.21
48-7	F1	293.50	7.86	29.13	4.20	243.10	3.25	26.84	3.36	29.45	2.59	112.33	1.59	11.39	0.00	29946.71	2.55	92.37	13.15	66.14	8.06	67.64	5.72	31.71	3.14	127.23	19.38	188.13	12.78
48-7	F2	250.47	1.71	23.90	1.47	227.37	6.70	25.17	1.54	31.67	7.94	112.13	2.15	11.79	18.71	29804.74	2.20	59.00	19.16	60.26	10.81	66.54	5.27	27.76	4.10	87.34	26.43	168.94	9.11
48-7	F3	26.21	4.29	4.27	9.44	135.15	5.49	9.48	5.96	8.16	11.12	82.68	2.84	7.65	3.50	15728.77	3.39	25.05	2.78	75.70	6.17	54.73	3.39	10.21	1.33	76.61	25.16	21.84	3.33
48-7	F4+Resíduo	22.79	9.69	5.14	17.31	191.35	2.72	14.22	4.30	8.97	9.63	109.04	3.95	10.29	3.39	21212.28	7.60	31.38	1.98	44.66	11.87	48.37	21.66	12.23	2.66	67.34	14.00	109.99	50.69
103-1	Original	333.08	7.48	31.72	8.87	194.34	13.98	78.56	121.08	46.35	10.67	120.97	10.50	22.66	12.88	49388.05	15.83	314.88	88.90	67.72	3.08	92.10	9.06	29.99	5.10	841.42	38.21	388.42	26.23
103-1	F1	254.19	12.71	24.72	4.22	170.79	3.20	18.87	15.56	37.20	19.04	95.28	11.04	13.18	28.71	34553.71	8.90	60.22	20.66	65.79	19.42	66.80	1.81	25.05	8.18	152.13	19.93	224.39	29.63
103-1	F2	185.82	18.00	19.43	24.00	168.24	17.43	19.16	31.88	50.06	31.50	112.32	19.79	19.26	37.49	44286.35	25.01	94.83	40.64	66.53	29.84	76.92	35.66	21.76	21.47	86.82	26.50	303.64	41.47
103-1	F3	92.60	16.42	10.79	15.15	176.34	13.34	16.16	16.81	38.00	32.11	112.88	10.16	24.44	62.04	37033.34	10.89	69.22	28.16	70.38	6.32	94.79	11.06	15.45	10.08	155.09	31.09	413.16	14.40
103-1	F4+Resíduo	53.22	20.39	5.90	16.34	171.86	3.93	18.38	8.54	36.88	38.43	107.41	18.27	16.89	38.37	36716.18	20.37	56.24	38.93	63.68	19.73	72.17	16.87	12.09	13.63	70.73	43.34	435.19	35.98
103-7	Original	368.18	3.14	36.56	5.06	297.87	0.85	26.52	0.73	33.29	3.67	135.85	3.66	11.37	0.00	38054.93	2.73	129.36	14.17	86.61	10.33	85.88	9.00	36.65	3.97	448.18	9.39	179.25	16.54
103-7	F1	333.78	5.06	31.34	4.74	292.93	14.91	25.42	2.74	29.74	8.67	121.82	2.14	11.86	0.00	33123.03	3.03	69.95	7.75	56.16	6.59	63.72	7.23	33.30	3.10	82.10	27.22	196.48	15.41
103-7	F2	289.00	1.23	27.01	8.45	204.78	16.93	24.57	17.43	27.82	6.61	113.48	4.22	13.36	0.00	32771.32	6.46	65.14	4.87	56.87	19.33	63.01	17.58	28.67	7.75	146.10	56.85	198.08	52.50
103-7	F3	21.79	17.95	4.47	8.96	196.77	5.06	15.25	13.22	2.98	14.84	114.19	7.70	10.37	0.00	18712.76	9.67	31.86	1.55	51.25	12.12	51.02	20.19	12.11	11.42	93.02	98.81	240.46	11.50
103-7	F4+Resíduo	24.80	8.06	5.74	7.18	204.50	3.28	15.25	10.76	4.47	25.71	129.27	0.82	13.57	36.85	20713.70	2.34	37.09	13.59	58.21	2.30	98.56	61.35	13.62	9.54	92.77	58.51	236.36	31.31
218-1	Original	80.18	0.00	31.59	47.35	103.35	19.42	38.47	26.16	574.19	76.48	174.24	29.36	36.34	41.12	288579.55	36.60	283.40	17.66	608.18	96.91	409.20	54.38	18.09	32.60	482.25	22.67	527.83	32.53
218-1	F1	129.93	27.83	18.03	48.92	97.04	41.06	19.09	78.18	171.51	41.56	112.39	23.78	59.61	0.00	144799.07	11.16	239.27	34.03	246.10	15.29	286.13	21.15	14.75	37.96	213.62	24.15	381.75	39.05
218-1	F2	93.40	0.00	14.98	20.54	125.19	20.58	22.48	73.06	117.24	21.12	119.39	30.48	20.85	37.82	164383.46	9.66	299.97	20.15	227.17	10.37	255.40	8.32	16.15	8.61	203.40	37.83	492.43	24.78
218-1	F3	19.13	18.30	9.40	15.77	36.60	12.78	7.87	33.04	22.33	30.22	26.66	28.96	7.10	4.11	23162.95	33.70	22.42	7.19	9.11	11.23	36.16	41.27	8.72	5.55	18.73	24.05	16.48	3.34
218-1	F4+Resíduo	46.52	0.00	13.24	49.02	96.32	24.39	16.74	30.28	201.40	59.23	140.84	20.10	73.96	91.06	204753.92	46.08	157.54	49.55	331.38	56.80	322.17	34.21	12.13	15.41	283.77	38.23	508.39	27.59
218-7	Original	145.52	7.38	20.1																									

8.2. Anexo 2

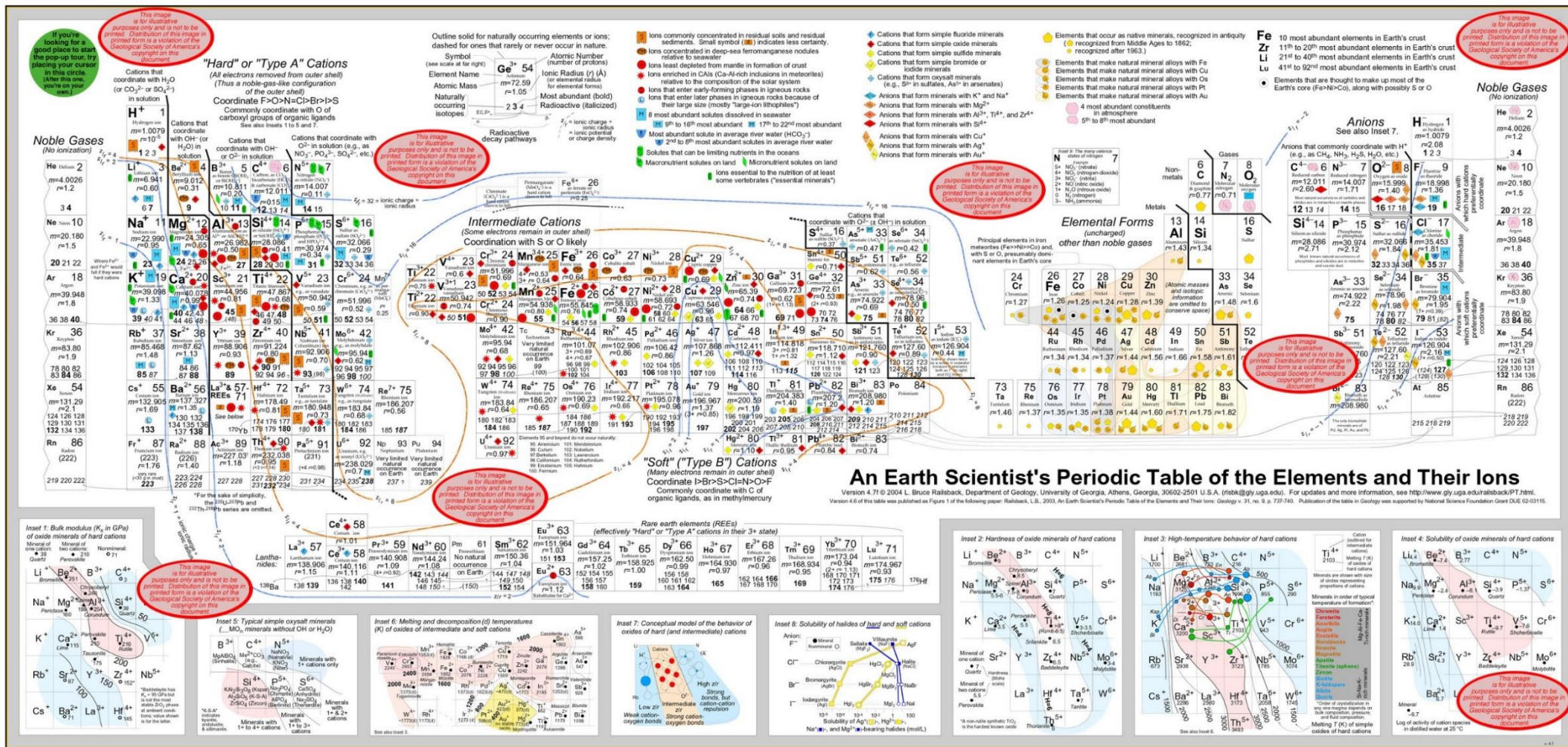


Figura 8.1 - Tabela Periódica dos Elementos e seus Iões para geocientistas (Railsback, 2003)